

VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
FAKULTA METALURGIE A MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ
KATEDRA NEŽELEZNÝCH KOVŮ, RAFINACE A RECYKLACE

Příprava speciálních slitin Ti a Ni pomocí plazmové metalurgie

Preparation of special Ti and Ni alloys by plasma metallurgy

Autor práce: Bc. Jakub Uhlíř

Vedoucí práce: doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Jakub Uhlíř**
Studijní program: **N3923 Materiálové inženýrství**
Studijní obor: **3911T036 Progresivní technické materiály**
Téma: **Příprava speciálních slitin Ti a Ni pomocí plazmové metalurgie**
Preparation of special Ti and Ni alloys by plasma metallurgy
Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Teoretická část: plazmové technologie v metalurgii, použití v praxi, připravované slitiny, vlastnosti, aplikace.
3. Praktická část: výběr vhodného chemického složení, příprava materiálu v plazmové peci, metalografie a hodnocení mikrostrukturních charakteristik,
4. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- [1] DEMBOVSKÝ, V.: Plasma metallurgy: The principles, Materials science monographs, 23, SNTL, 1985
- [2] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTO VÁ, M., GREGER, M.: Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik, VŠB-TU Ostrava, 2005
- [3] KURSA, M., SMÍŠEK, V., DRÁPALA, J., LOSERTO VÁ, M., NOGA, Z. Intermetalické sloučeniny Ti-Al a slitiny na jejich bázi. VŠB-TU Ostrava, 2005, 166 s.
- [4] KUCHAR, L. a DRÁPALA, J. Metalurgie čistých kovů. Metody rafinace čistých látek. Nadácia R. Kammela, Košice, 2000, 185 s.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

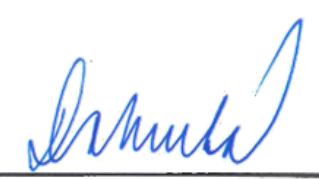
Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Ivo Szurman, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 01.05.2017


prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právníké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách).

U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní DP také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem navazujícího magisterského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 12. 2016



Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 10.5. 2014

.....
| Jakub Uhlíř

Poděkování

Za cenné rady, připomínky a pomoc při zpracování diplomové práce děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Ivovi Szurmanovi, Ph.D. a Ing. Janovi Juřicovi z VŠB – TU Ostrava. Tato diplomová práce vznikla za přispění projektů Studentské grantové soutěže SP2017/60 Rozvoj experimentálních metod charakterizace struktury a vlastností technických materiálů a SP2017/58 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství.

Abstrakt

V dnešní době jsou vysoké požadavky na materiály zejména v technické oblasti. Plazmová metalurgie tyto požadavky splňuje a umožňuje připravit vysoce čisté kovy nebo jejich slitiny.

Diplomová práce zahrnuje přípravu speciálních slitin titanu a niklu pomocí plazmové pece s vodou chlazeným kovovým horizontálním krystalizátorem, která je používána na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace, VŠB – TU Ostrava.

Abstract

Currently, there are high demands on materials especially in technical sphere. Plasma metalurgy meet the conditions and enabled to prepare highly pure metals or their alloys.

Thesis includes preparation of special titanium and nickel alloys by plasma furnace with with horizontal water cooled crystallizer, which is used for the Department of Non-Ferrous Metals, Refining Processes and Materials Recycling, at the Technical University of Ostrava.

Klíčová slova

Plazmová metalurgie, slitiny, titan, nikl.

Key words

Plasma metallurgy, alloys, titanium, nickel.

OBSAH:

1. ÚVOD	3
2. PRINCIP A VLASTNOSTI PLAZMATU	4
2.1. Rozdíly mezi běžnými plyny a plazmatem.....	5
2.2. Coulombovo působení	5
2.3. Debyeova délka	7
3. NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA.....	8
3.1. Tepelně vyvolaný náhodný pohyb částic.....	8
3.2. Základní procesy elektrického výboje	9
3.2.1. Excitace atomů a molekul.....	11
3.2.2. Disociace	12
3.2.3. Ionizace atomů a molekul	13
3.2.4. Rekombinace.....	14
4. PLAZMOTVORNÉ PLYNY	17
4.1. Argon	18
4.2. Argon s aditivem vodíku	18
5. PLAZMOVÉ PECE	20
5.1. Plazmové pece s kovovými vodou chlazenými vertikálními krystalizátory.....	21
5.2. Plazmová pec s horizontálním krystalizátorem tvořeným rotujícími válci	22
6. METODY TAVÍCÍCH PROCESŮ (VIM, VAR, ESR, ISM).....	23
6.1. Vakuové indukční tavení (VIM).....	23
6.2. Vakuové obloukové přetavení (VAR)	23
6.3. Elektrostruskové přetavení (ESR)	24
6.4. Tavení se studeným kelímkem (ISM).....	24
7. TYPY SLITIN PRO PLAZMOVOU METALURGII	26
7.1. Vlastnosti titanu a jeho slitin	26
7.1.1. Legující prvky	27

7.1.2. Aplikace titanových slitin	27
7.2. Vlastnosti niklu a jeho slitin	28
7.2.1. Niklové superslitiny	29
7.2.1.1. Slitiny Ni-Cr	29
7.2.1.2. Slitiny Ni-Mo	30
7.2.2. Slitiny Ni-Cu	31
7.2.3. Slitiny Ni s magnetickými vlastnostmi	31
8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
8.1. Plazmová pec s horizontálním krystalizatorem	32
8.2. Příprava vzorků Ti a Ni slitin	34
8.2.1. Slitina Ti-20W	37
8.2.2. Slitina Ti-30W	43
8.2.3. Slitina Ni-40Nb	46
8.2.4. Slitina Ni-30Mo	50
9. DISKUZE A VYHODNOCENÍ	54
10. ZÁVĚR	56
Přehled zkratk, symbolů, veličin a jednotek použitých textu	58
Literatura	60

1. ÚVOD

Plazma jako čtvrté skupenství hmoty dostalo své jméno v první polovině 20. století, americkým chemikem a fyzikem Irvingem Langmuirem. Pomocí plazmové metalurgie můžeme připravit vysoce čisté kovy tak i speciální slitiny (např. paměťové materiály), etalony, umožňuje nástřik kovových či keramických povlaků, aplikace chemických metod v nízkoteplotní plazmě jako je redukce oxidů nebo nitridace. Poměrně novým využitím plazmové technologie je nanášení nanočástic pomocí plazmou aktivované depozice (PECVD), čímž materiály získají nové specifické vlastnosti (např. mechanické, optické, chemické, tepelné, magnetické nebo elektrické).

Dalším využití plazmového ohřevu je technologie, díky níž dochází k ekologické recyklaci drahých a barevných kovů z průmyslových odpadů jako je např. průmysl chemický, elektrotechnický, sklářský nebo automobilový (zejména zpracování katalyzátorů a baterií).

Cílem této diplomové práce je poskytnout ucelený přehled plazmových technologií, jejich popis a využití. Teoretická část taktéž seznamuje čtenáře s vlastnostmi titanu a niklu, uvádí některé jejich slitiny, které nachází uplatnění v celé řadě průmyslových odvětví.

Experimentální část diplomové práce se zabývá přípravou experimentálních slitin Ti-30W, Ti-20W, Ni-40Nb a Ni-30Mo (at. %) s následnou charakteristikou mikrostruktur na optickém mikroskopu (OM, Olympus GX51 s digitální kamerou DP12) a určení vyskytujících se fází, včetně jejich chemického složení, za pomoci elektronového skenovacího mikroskopu (SEM, QUANTA FEG 450 vybaveného energetickým disperzním spektrometrem EDAX). Práce rovněž zahrnuje stanovení hodnot mikrotvrdosti těchto slitin, které jsou zaznamenány v příslušných grafech.

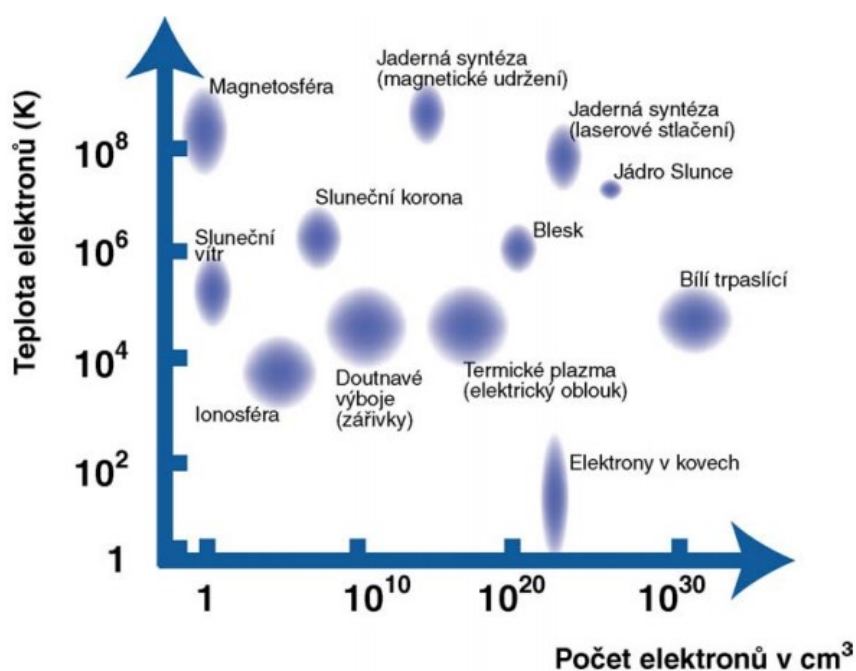
Vzorky vybraných slitin titanu a niklu byly připraveny tavením v plazmové peci s horizontálním krystalizátorem používanou na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace, VŠB – TU Ostrava. V plazmové peci je možné dosáhnout teplot až 6500 K, díky plazmovému hořáku, který byl vyvinut a zkonstruován Prof. Ing. Vladimírem Dembovským, DrSc. v 70. letech 20. století. Plazmový hořák neboli plazmatron předává tepelnou energii na materiál, který se „rozkládá“ v měděném krystalizátoru. Tato pec slouží pro laboratorní výzkum metalurgických pochodů v nízkoteplotním plazmatu.

2. PRINCIP A VLASTNOSTI PLAZMATU

Plazma – čtvrté skupenství hmoty je stav látky, který je složen ze záporných a kladně nabitých částic. Směs těchto částic je rozprostřena uvnitř plynu z neutrálních částic a jejich celkový náboj je roven nule (koncentrace iontů $n_i \approx$ koncentrace elektronů n_e), tedy musí být splněna základní vlastnost tzv. kvazineutralita [1]. Plazma si zachovává mnoho vlastností plynů, a chová se v souladu s fyzikálními zákony platnými pro plyny, avšak volně nabitě částice odlišují plazmu od plynu (kapitola 2.1.). Elektricky nabitě částice přítomné v plazmě jsou ovlivněny vnějším elektrickým a magnetickým polem a vykazují kolektivní chování. Výskyt plazmy může být ve stavu rovnovážném nebo nerovnovážném.

Ve stavu rovnovážném má plazma stejnou tepelnou energii všech částic a je plně ionizovaná (v plazmě se téměř nevyskytují neutrální atomy), označujeme ji jako vysokoteplotní plazma. Vysokoteplotní plazma může dosahovat řádově až 10^6 K a jsou s ní spjaty nejen přírodní jevy (vznik a vývoj hvězd, záření vlnových délek přicházející z vesmíru, výbuchy supernov), ale také i dnešní experimenty jako je řízená nukleární syntéza.

Nerovnovážný stav, který je charakteristický pro nízkoteplotní plazma, mají ionty nižší tepelnou energii než elektrony (neutrální částice mají tuto energii nejnižší). Tento druh plazmatu se běžně používá v metalurgii a jeho teplota dosahuje řádově 10^3 až 10^4 K [2]. Závislost koncentrace a teploty elektronů v plazmatu je na obr. 1, který znázorňuje různé typy plazmatu.



Obr. 1 Závislost koncentrace a teploty elektronu [3].

2.1. Rozdíly mezi běžnými plyny a plazmatem

Rozdíly mezi běžnými plyny a plazmatem se liší těmito vlastnostmi:

- V plazmatu se uskutečňují pružné i nepružné srážky. Nepružné srážky se více uplatňují a vedou ke změně vnitřních kvantových stavů molekul (disociace nebo ionizace).
- Chemicky stejnorodý plyn se na základě těchto změn mění na směs plynů rozmanitých druhů částic (molekuly, atomy, kladné a záporné ionty, elektrony, fotony atp.).
- Na elektrony a ionty, vyskytující se jako nabitě částice v plazmatu, můžeme působit elektromagnetickým polem: směs plynu je vodivá a může od elektrického a magnetického pole přijímat energii, popř. jí energii odevzdávat [4].
- Malé koncentrace nabitých částic má za následek ovlivnění plynu coulombovským působením těchto částic.

2.2. Coulombovo působení

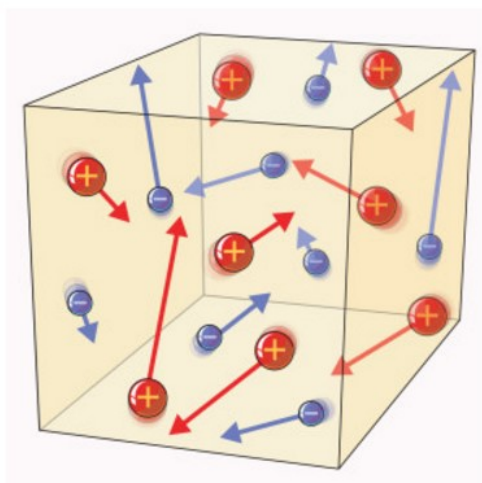
Charakteristika coulombovského působení značí, že při zvětšování vzdáleností částic dochází k pomalému ubývání sil, daný jednoduchým vzorcem:

$$F \sim \frac{1}{r^2} \quad (1)$$

kde: F je síla (N),

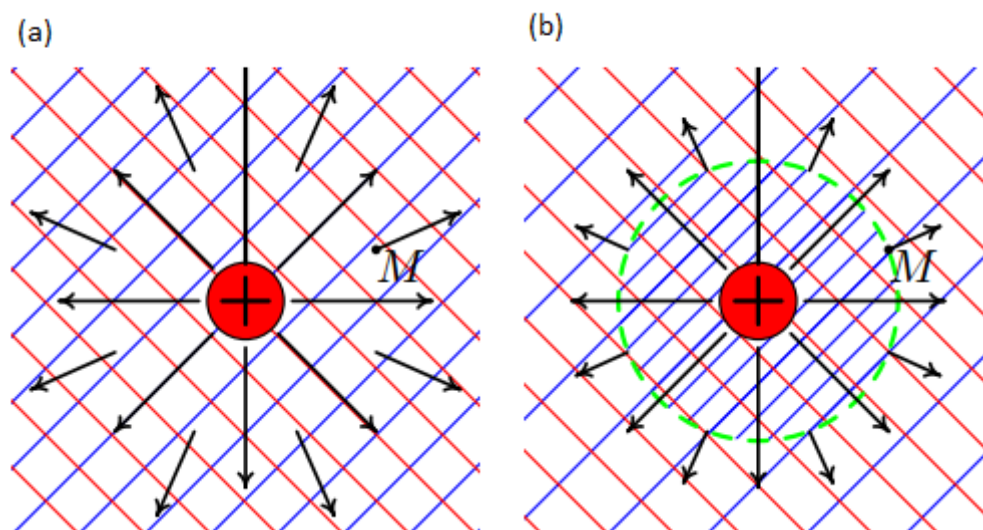
r je vzdálenost dvou částic (m).

Díky tomuto poznatku na každou nabitou částici působí současně velký počet (teoreticky všechny) částic ostatních – tzv. kolektivní interakce (Obr. 2). Dráhami částic nejsou již přímočaré úseky jako u ideálního plynu [4].



Obr. 2 Kvazineutrální systém částic, vykazující kolektivní chování [5].

Pokud by se částice nacházely ve větší vzdálenosti, byly by tyto kolektivní interakce stíněny, tzn. kladný náboj v ionizovaném plynu, by byl obklopen vrstvou elektronů a výsledný náboj by se zmenšil. Tento případ vysvětluje obr. 3. Červené rovnoběžky označují rovnoměrné rozložení kladných iontů a modré rovnoběžky zas rovnoměrné rozložení elektronů. Vektory M značí velikost elektrického pole. Můžeme si povšimnout, že elektrické pole okolo kladného náboje těsně po vložení do plazmatu (Obr. 3 a) je větší než u kladného náboje, který je obklopen elektronovou vrstvou (Obr. 3 b). Neutrální částice na tento jev nemají vliv.



Obr. 3 a) Velikost elektrického pole těsně po vložení do plazmatu, b) Velikost elektrického pole, jejichž částice se nacházejí ve větší vzdálenosti [6].

2.3. Debyeova délka

Debyeova délka udává vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné [7]. Debyeova délka je dána vztahem:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T}{N e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

kde: λ_D je Debyeova vzdálenost,

ϵ_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$),

k je Boltzmannova konstanta ($1,38054 \pm 0,00018$) . $10^{-23} \text{ J . K}^{-1}$,

T je termodynamická teplota plynu (K),

N je počet stejně nabitých částic na 1 m^3 ,

e je náboj elektronu.

Zmenšení Debyeovy délky nastává tehdy, když koncentrace elektronů a iontů vzrůstá a tím vzrůstá i stínící schopnost plazmatu. Ze vzorce vyplývá, že Debyeova délka závisí také na teplotě. Zvýšíme-li teplotu, usnadníme difuzi částic a tím se zvýší Debyeova vzdálenost.

Aby vzniklo plazma, musí u ionizovaného plynu platit podmínka $L > \lambda_D$ (L značí velikost systému) [8].

3. NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA

Nízkoteplotní plazma nachází využití především v metalurgii, kde teploty plazmatu dosahují řádově 10^3 až 10^4 K, což je dostačující k roztavení všech kovů, které se nacházejí v periodické soustavě prvků. Nízkoteplotní plazma lze získat buď tepelnou ionizací (plamenem) nebo elektrickým výbojem, který se dále dělí na výboj obloukový nebo vysokofrekvenční. Elektrický výboj využívá stejnosměrný nebo střídavý proud, má větší uplatnění a bude v navazujících kapitolách podrobně popsán.

3.1. Tepelně vyvolaný náhodný pohyb částic

Rychlost částice v nízkoteplotním plazmatu bude tím vyšší, čím vyšší je teplota plynu a čím menší je hmotnost částice. Tento vztah je dán vzorcem:

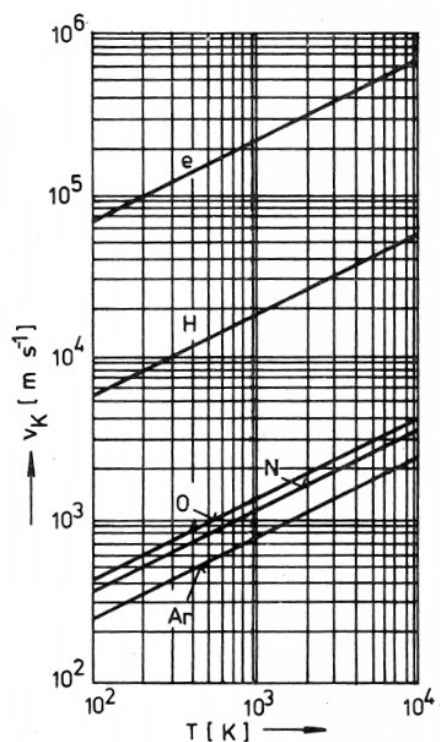
$$v_k = \sqrt{\frac{3k \cdot T}{m}} \quad (3)$$

kde: k je Boltzmannova konstanta ($1,38054 \pm 0,00018$) $\cdot 10^{-23}$ J \cdot K $^{-1}$,

T je termodynamická teplota (K),

m je hmotnost částice (kg).

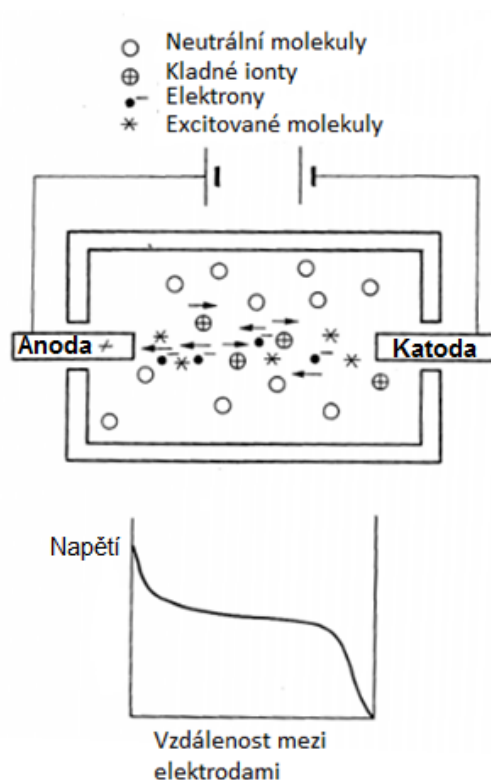
Jako názorný příklad uvádí obr. 4. Atom vodíku s hmotností $1,674 \cdot 10^{-27}$ kg při pokojové teplotě 293 K dosahuje střední kvadratické rychlosti přibližně 2690 m \cdot s $^{-1}$, ale při teplotě 2500 K roste rychlost částice až k hodnotě 7860 m \cdot s $^{-1}$. Elektron, s hmotností pouhých $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, dosahuje rychlosti přibližně $1,154 \cdot 10^5$ až $3,371 \cdot 10^5$ m \cdot s $^{-1}$. Vzhledem k nízké hmotnosti elektronů, je rychlost podstatně vyšší, než je tomu u jiných částic [2].



Obr. 4 Závislost teploty na střední kvadratické rychlosti částic [2].

3.2. Základní procesy elektrického výboje

V metalurgii se získává plazma pomocí výbojů mezi dvěma nebo více těžko tavitelnými elektrodami. Jeho zapálení je poměrně snadné. Přiblížením elektrod na dotyk začne procházet obvodem elektrický proud, který zahřeje místo styku elektrod. Po jejich oddálení na vzdálenost několika milimetrů teče proud dále, neboť zahřátý plyn a páry vypařené z elektrod obsahují elektrony a ionty. Tento proud zahřívá nejen elektrody, ale i vzniklé plazma mezi nimi [9]. Profil průběhu napětí na vzdálenosti dvou elektrod znázorňuje obr. 5, na kterém je vidět pokles napětí na záporné elektrodě [10].



Obr. 5 Profil napětí v závislosti na vzdálenosti dvou elektrod [10].

K vytvoření výboje se používá stejnosměrný nebo střídavý proud, jehož hodnota roste spolu s napětím. Tím vzniká ionizace ve výboji, a tedy dochází ke srážkám mezi elektrony (s mnohem většími rychlostmi částic) a neutrálními atomy plynu. Tyto srážky zapříčiní vznik dalších iontů a elektronů. Tento jev se nazývá elektronová lavina (Obr. 6), jenž má charakter řetězové reakce a popisuje ji Townsendova teorie laviny, jenž je popsán tímto vztahem:

$$\frac{I}{I_0} = e^{\alpha_n \cdot d} \quad (4)$$

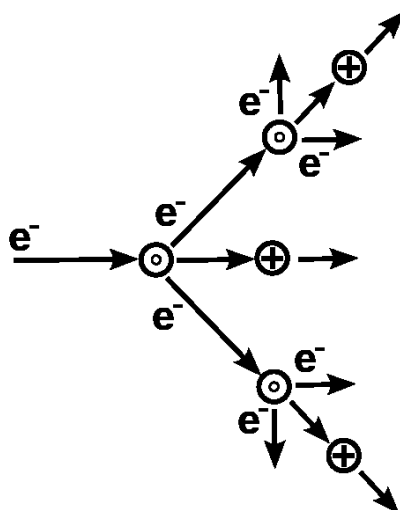
kde: I je procházející proud obvodem (A),

I_0 je fotoelektrická emise z povrchu katody (A),

α_n je Townsendův ionizační koeficient (m^{-1}),

d je vzdálenost mezi elektrodami (m) [11].

Elektický výboj mezi elektrodami rozdělujeme na obloukový výboj nebo doutnavý výboj. Obloukový výboj je charakteristický vysokým proudem při dostatečných hustotách plynu, kdežto doutnavý výboj vzniká ve zředěných plynech při nízkém proudu.



Obr. 6 Elektronová lavina (‘e⁻ – elektrony, ‘o’ – neutrální atomy, ‘+’ – kationty) [12].

3.2.1. Excitace atomů a molekul

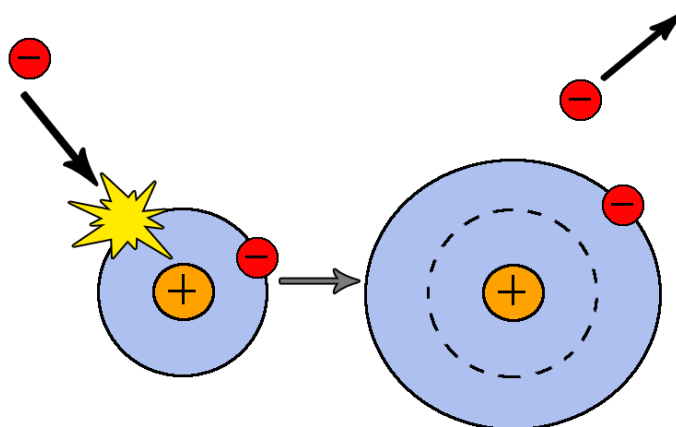
Když atom nebo molekula absorbuje určité množství energie, která je vyšší než tzv. ionizační energie, dochází následně k odtržení elektronu. Při dodání energie, která je nižší než ionizační energie, dochází ke zvýšení vnitřní energie atomu či molekuly. Tato energie způsobí přenesení elektronu na vzdálenější energetickou hladinu od jádra atomu (Obr. 7). Tento jev se nazývá excitace atomu. Atomy a molekuly mohou absorbovat pouze určité násobky kvant energií.

Srážky, u nichž je předávaná energie menší než nejnižší energie excitace, se projeví jako srážky pružného typu. Excitace atomu je jevem přechodným, který trvá v řádu 10^{-8} s a poté se atom vrací do stavu stabilního (základního) [2]. Přitom se uvolní určité množství energie, která se rovná kvantové přeměně, podle vztahu:

$$W = h \cdot \nu_p \quad (5)$$

kde: ν_p je emitovaná frekvence přechodu,

h je Planckova konstanta ($h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ J . s).

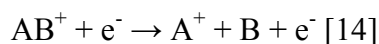


Obr. 7 Excitace atomu [13]

3.2.2. Disociace

Atom se vyznačuje třemi stupni volnosti. Víceatomové molekuly mají větší počet stupňů volnosti: mohou rotovat jako celek a atomy v molekule mohou navíc vibrovat okolo svých rovnovážných poloh. Každý stupeň volnosti je spjat s energií. Energie atomu s třemi stupni volnosti je spjata s energií kinetickou a ostatní stupně volnosti jsou svázány s vnitřní energií molekuly.

Atomy v molekule jsou drženy elektrickými silami, pouze vazby mezi molekulami jsou pružného charakteru. Vibrační pohyb atomu je možný díky excitaci molekuly, ale tato energie je menší, než je minimální energie potřebná k ionizaci atomu. Je-li energie absorbovaná molekulou vysoká, dochází k rozrušení vazeb mezi atomy a tím k disociaci na menší částice, jako jsou ionizované nebo molekulární atomy či molekulární ionty, podle:



Energie potřebná k disociaci se nazývá disociační energie a její hodnoty jsou uvedeny v následujících tabulkách (tab. 1 a tab. 2) [15].

Tab. 1 Disociační energie vybraných dvouatomových molekul [15]

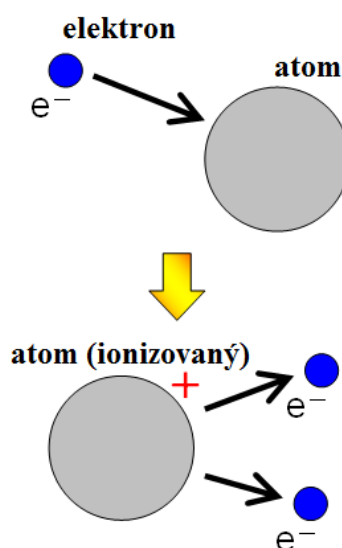
Molekula	Disociační energie [eV]
N ₂	9,76
O ₂	5,1
H ₂	4,48
I ₂	1,54
Cs ₂	0,7

Tab. 2 Disociační energie vybraných molekulárních iontů [15]

Molekulární iont	Disociační energie [eV]
NO^+	10,9
CO^+	8,35
O_2^+	6,7
Ar_2^+	1,1
Xe_2^+	1

3.2.3. Ionizace atomů a molekul

Působením energie lze odtrhnout jeden nebo více elektronů z atomu. Odtržení elektronu má za následek vznik dvou částic s elektrickým nábojem: odtržený jeden nebo více elektronů a zbytkový iont (Obr. 8). Tento jev se nazývá ionizace, která může být jednonásobná (odtržení jednoho elektronu) nebo vícenásobná (odtržení více než jednoho elektronu).



Obr. 8 Ionizace za vzniku dvou elektronů a zbytkového iontu [16].

S ionizací je spojena ionizační energie, která je potřebná k odtržení elektronu a je rovna vazebné energii elektronu v atomu. Vazebná energie je závislá na postavení elektronu ve sféře elektronového obalu, na stupni zaplnění a na postavení atomu prvku v periodické soustavě prvků. Nejvyšší hodnotu ionizační energie mají atomy vzácných plynů (z důvodu úplného zaplnění elektronové sféry) a atomy s nejnižší ionizační energií jsou plyny elektropozitivní (tendence atomu při odštěpení elektronu vytvářet kationty) [17]. Ionizační

energie vzrůstá s násobkem ionizace, tedy platí, že po odtržení nejslaběji vázaného elektronu atomu jsou postupně odtrženy elektrony, u kterých je vazebná energie vyšší (tab. 3).

Tab. 3 Ionizační energie atomů (žlutá – vzácné plyny, zelená – elektropozitivní prvky, modrá – ostatní vybrané prvky) [15]

Prvek	$A \rightarrow A^+ \text{ [eV]}$	$A^+ \rightarrow A^{++} \text{ [eV]}$	$A^{++} \rightarrow A^{+++} \text{ [eV]}$
He	24,59	54,38	-
Ne	21,56	41,1	64
Ar	15,76	27,7	40,9
Xe	12,13	21,1	32
Na	5,14	47,3	71,6
K	4,34	31,8	46
Cs	3,89	23,4	35
H	13,595	-	-
O	13,61	35,2	54,9
N	14,53	29,6	47,4
Cl	13,01	23,8	39,9

Stupeň ionizace plazmatu (α) je jeden z nejdůležitějších parametrů popisující chování plazmatu a je popsán pomocí Sahovy rovnice, udávající závislost stupně termické ionizace plynu na jeho tlaku a na teplotě rovnovážného stavu:

$$\frac{n_i}{n_n} \sim 2,4 \cdot 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \quad (6)$$

kde: n_i je koncentrace ionizovaných částic,

n_n je celková koncentrace neutrálních částic,

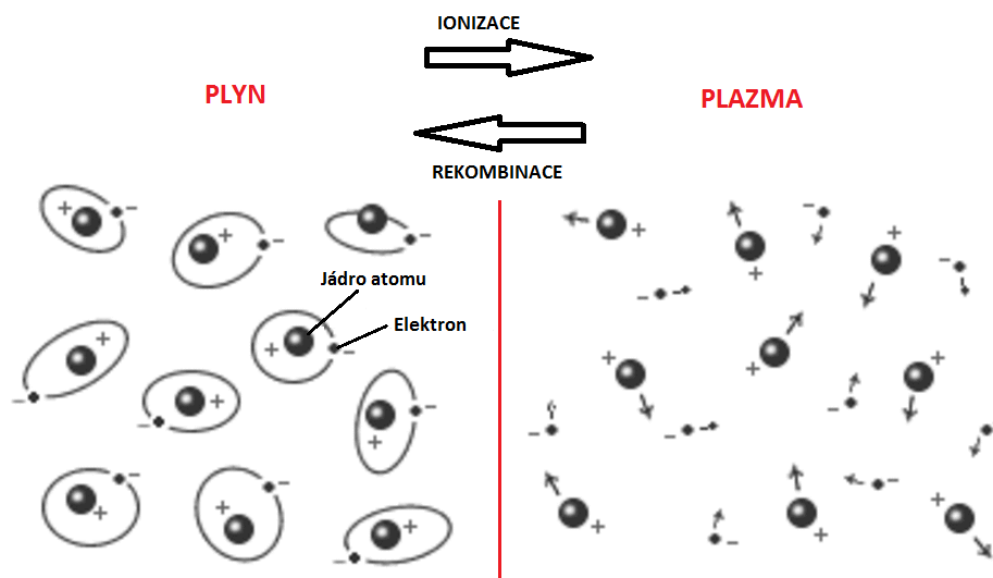
T je teplota plynu (K)

k je Boltzmannova konstanta $(1,38054 \pm 0,00018) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$,

U_i je ionizační energie plynu [18].

3.2.4. Rekombinace

Ionizace plynu je doprovázena také neutralizací nabitých částic, známé jako rekombinační proces. Souvislost mezi ionizací a rekombinací znázorňuje obr. 9. Rekombinace nastane sloučením dvou částic, které mají opačné polarity. Tento jev představuje pokles elektronů a iontů v hustém plazmatu [2].

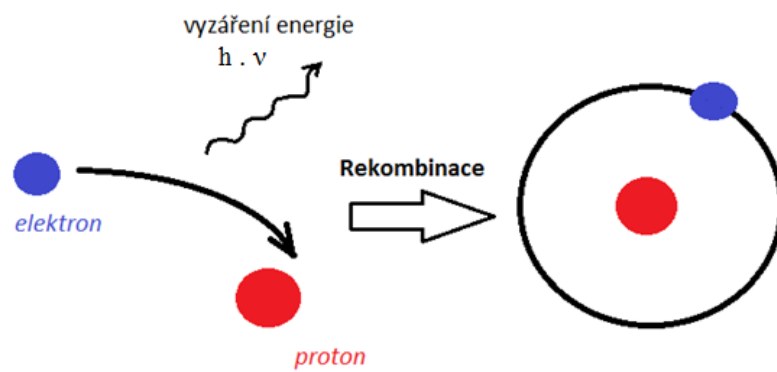


Obr. 9 Souvislost ionizace a rekombinace [19].

Případy vybraných rekombinací, při kterých se uvolní přebytečná energie, mohou být:



Případ (7) popisuje rekombinaci dvou iontů za vzniku dvou neutrálních excitovaných atomů. Případ (8) popisuje rekombinaci dvou iontů za vzniku neutrální molekuly a vyzáření energie (Obr. 10). Podobný případ uvolnění energie ve formě vyzáření udává rovnice (9) a (10), zde se jedná o rekombinaci iontu a elektronu za vzniku částice atomu nebo částice excitovaného atomu. Rovnice (11) znázorňuje rekombinaci dvou iontů s účasti třetí, chemicky inertní částice za vzniku neutrální molekuly a odvedení uvolněné energie třetí částici [15].



Obr. 10 Rekombinace dvou iontů [20].

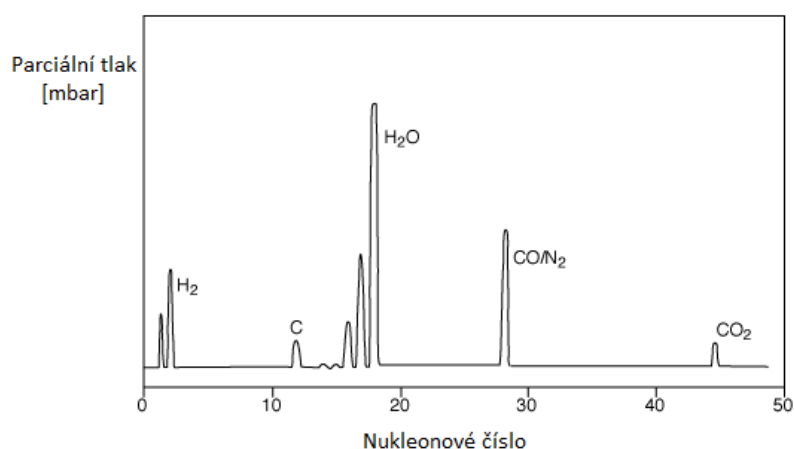
4. PLAZMOTVORNÉ PLYNY

V uplynulých letech byly vysoce čisté kovy připravovány nejen pro elektroniku a letecký průmysl [21], ale také pro jaderný průmysl, kde jsou kladeny vysoké požadavky na čistotu.

Pro přípravu vysoce čistých kovů a speciálních slitin pomocí plazmové metalurgie je nutné použít kontrolovanou atmosféru v pecních systémech. Největší uplatnění mají proto inertní plyny, které splňují ochranné účely a jsou plazmotvorné. Pece pracují v inertním prostředí. Inertní plyn minimalizuje znečištění taveniny kyslíkem a dusíkem z okolní atmosféry. U kovů jako je titan nebo jeho slitiny mohou plyny (kyslík, dusík) vytvářet nitridy nebo oxidy. Ke kontrole pecní atmosféry slouží hmotnostní spektrometr neboli analyzátor zbytkových plynů zvaný pod zkratkou RGA angl. Residual Gas Analysis [22] (obr. 11), který zhodnotí stav pecní atmosféry a je rovněž schopen poskytnout výsledky v grafické formě (obr. 12).



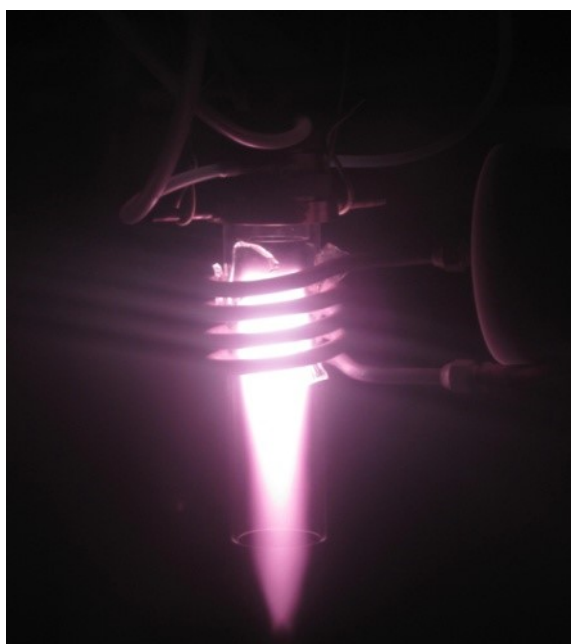
Obr. 11 Analyzátor zbytkových plynů [23].



Obr. 12 Graf u RGA [24].

4.1. Argon

V plazmové metalurgii je nejvíce používaným plynem argon, který stabilizuje obloukový výboj, přenáší teplo na ohřívání materiál a především slouží jako ochranná atmosféra uvnitř plazmových pecí. Argon patří mezi vzácné plyny a spolu s heliem, neonem, kryptonem a xenonem mají největší ionizační energii (kapitola 3.2.3). Důvod proč je argon nejpoužívanějším inertním plynem v plazmové metalurgii, je především jeho široká dostupnost a tím i relativně nízká cena [25]. Charakteristická barva argonu při vzniku elektrického výboje znázorňuje obr. 13.



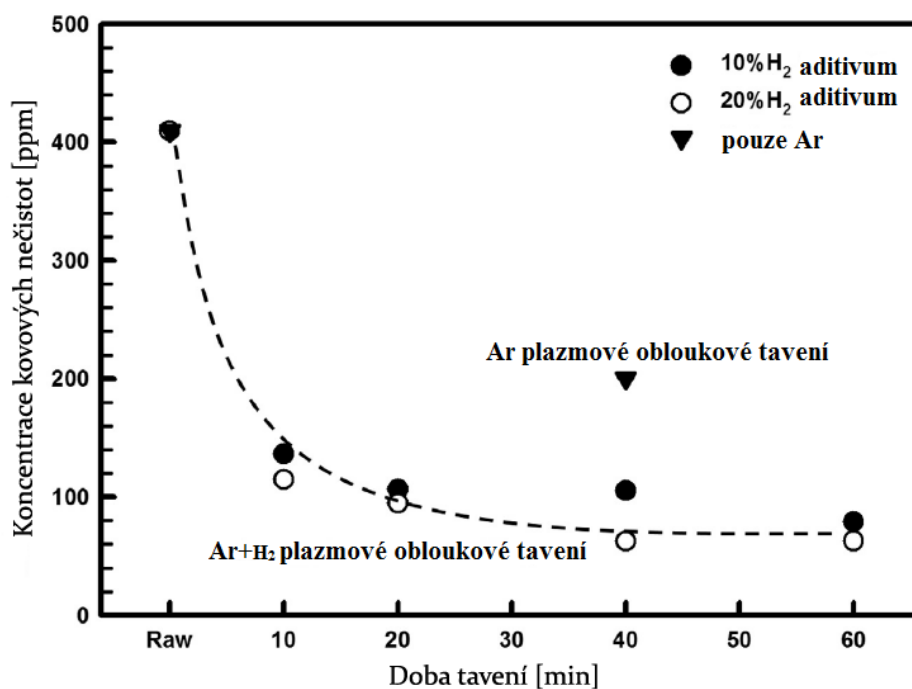
Obr. 13 Elektrický výboj plazmového hořáku a charakteristická barva argonu při ionizaci [26].

4.2. Argon s aditivem vodíku

Přidáním vodíku spolu k inertnímu plynu (argonu) můžeme odstranit řadu kovových nečistot (díky jejich těkavosti) u vysokotavitelných kovů jako je zirkonium, niob, molybden nebo tantal. Kromě toho aditivum vodíku navíc odstraní plynné nečistoty, jako např. kyslík, dusík a uhlík z železných a žáruvzdorných kovů. Směs argonu a vodíku má anglický název "Hydrogen-plasma Arc Melting" (HPAM).

Závislost času na celkové koncentraci kovových nečistot v ingotu titanu v rámci různého obsahu vodíku v inertním plynu argonu uvádí obr. 14. Ze závislosti si lze povšimnout, že koncentrace kovových nečistot (pouze v inertní atmosféře argonu) v prvotní

fázi je 409,8 ppm, což vykazuje, že čistota čistého titanu je více než 99,9590% (3N5). Po 40 min se koncentrace nečistot snížila na 200,5 ppm, čistota je přibližně 99,9800% (3N8). Naopak v inertní atmosféře argonu a vodíku má ingot nižší hodnoty nečistot. Po 40 min se obsah nečistot pohybuje kolem 115 ppm u směsi plynu Ar + 10% H₂ a u Ar + 20% H₂ je obsah nečistot ingotu po 40 min ještě menší (přibližně 60 ppm) [21].



Obr. 14 Závislost koncentrace kovových nečistot na době tavení ingotu titanu v různém poměru obsahu plynu Ar a H₂ [21].

5. PLAZMOVÉ PECE

V technické praxi plazmové pece využívají plazmatrony (plazmové generátory), které vyvolávají plazmatický stav na základě elektrického výboje [27]. Tavení materiálu v plazmových pecích je zajišťováno v chlazeném krystalizátoru, který dle konstrukčního uspořádání může být horizontální nebo vertikální. Mezi hlavní výhody plazmových pecí jsou:

- Stabilita pracovního procesu a regulace teploty.
- Oproti obloukovým pecím zamezení znečištění taveného materiálu grafitem z užívaných elektrod a použití inertní atmosféry, tím se zabrání naplynění kovu z okolní atmosféry, což v obloukové peci není možné.
- Možnost vytvoření nízkoteplotního plazmatu z libovolné směsi plynů a tím možnost použití atmosféry oxidační, redukční nebo inertní.
- Tavení v inertním plynu na rozdíl od vakuových pecí vlivem tlaku plynu snižuje odpařování kovu.
- Možnost odplynění kovu, protože parciální tlaky plynu obsažených v kovech jsou v inertním plynu velmi nízké.
- Vysoká koncentrace energie, značná rychlost proudění plazmatu a velmi rychlý přenos tepla na ohříváný materiál zabezpečují vysokou rychlost tavení.
- Lze tavit slitiny s vysokou mírou legujících příměsí.
- Ekologicky šetrnější pro životní prostředí [28].
- Možnost využití plazmových pecí na likvidaci odpadu a při jeho zpracovávání vznik plynu, který může posloužit jako energetický zdroj na výrobu elektrické energie nebo tepla [29].

Mezi nevýhody plazmových pecí jsou:

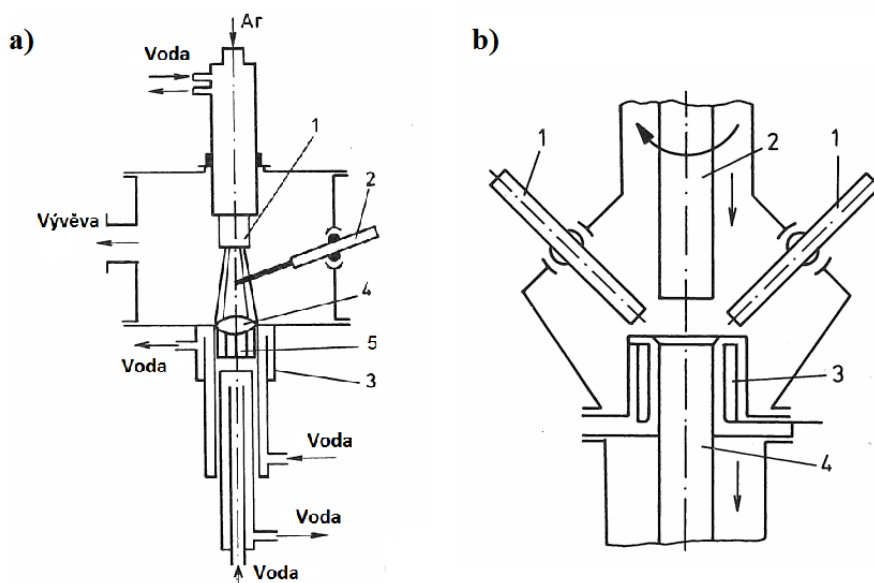
- Ve srovnání s vakuovými elektrickými pecemi patří nižší odplynění taveného kovu.
- Vysoká čistota inertního plynu (především při přípravě vysoce reaktivních kovů)

V následujících kapitolách jsou popsány různé konstrukce plazmových pecí. Plazmová pec s horizontálním vodou chlazeným krystalizátorem, využívaná na VŠB – TU Ostrava, je podrobně popsána v praktické části.

5.1. Plazmové pece s kovovými vodou chlazenými vertikálními krystalizátory

Plazmové pece s vodou chlazenými vertikálními krystalizátory mohou být konstruovány s jedním (obr. 15 a) nebo s více plazmovými hořáky (obr. 15 b). Tento typ pece se používá k přetavení ingotu nebo vsázky.

U plazmové pece s jedním hořákem, se plazmatron nachází v horní části, centrálně nad krystalizátorem, spolu se zařízením na přísun vsázky a vývěvou. V dolní části se nachází chlazený krystalizátor a zařízení pro tažení kontislitku. Plazmová pec s více hořáky, které jsou rozmístěny kolem svislé osy pece a svírajícími s touto osou ostrý úhel, mají chladicí systém konstruován podobně. Při změně krystalizátoru lze vyrábět duté ingoty nebo ingoty čtvercového, kruhového pravoúhelníkového průřezu. Mezi hlavní výhody u tohoto typu uspořádání je dosažitelnost nižšího obsahu plynů v tavenině než v pecích se žárovzdornou vyzdívkou a možnost tavení kovů, jejichž bod tání převyšuje pracovní teploty běžných žárovzdorných materiálů.

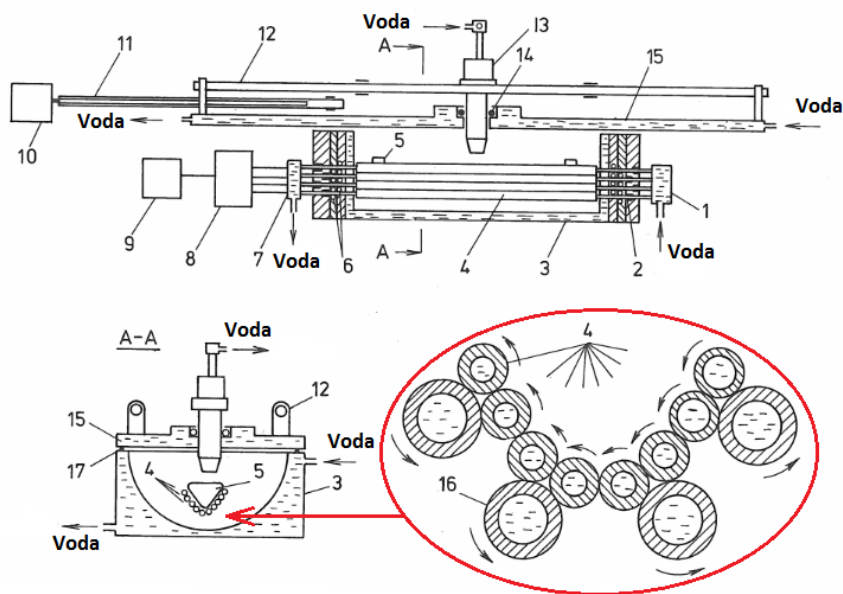


Obr. 15 a) Plazmová pec s vodou chlazeným vertikálním krystalizátorem a s jedním plazmovým hořákem (1 – plazmový hořák, 2 – přísun vsázky, 3 - krystalizátor, 4 – lázeň taveného kovu, 5 – tuhý ingot), Obr. 15 b) Plazmová pec s vodou chlazeným vertikálním krystalizátorem a s dvěma plazmovými hořáky (1 – plazmové hořáky, 2 – přetavovaný materiál, 3 – krystalizátor, 4 – výsledný ingot) [2].

5.2. Plazmová pec s horizontálním krystalizatorem tvořeným rotujícími válci

Plazmové pece využívající vodou chlazené vertikální krystalizátory mají velkou nevýhodu, že před procesem je potřeba vsázku upravit do formy přetavených tyčí nebo do stavu v němž je možno materiál přesně dávkovat do oblasti tavení. Další nevýhodou je neúplné odstranění nekovových vměstků a plynů, které vedou k opakovanému přetavování, a tím se celý proces značně prodražuje. U pece s horizontálním chlazením využívanou na VŠB – TU Ostrava je nevýhoda malé hloubky lázně.

Plazmová pec s horizontálním krystalizatorem tvořeným rotujícími válci (obr. 16) tyto problémy v předcházejících případech řeší. Pec je tvořena otáčivými válci v souhlasném směru a uspořádanými do tvaru žlabu. Vsázka, která je ve formě např. kusovitého materiálu se otáčí pomocí těchto válců a tím se dokonale protaví celý průřez materiálu. Tímto způsobem vzniká šroubovicové natavování a tuhnutí. Výsledný ingot je kruhového průřezu.



Obr. 16 Plazmová pec s horizontálním krystalizatorem tvořeným rotujícími válci (1 – rozvod chladící vody, 2 – ložisková pouzdra, 3 – vnější plášť pece, 4 – pracovní válce, 5 – čela krystalizátoru, 6 – těsnící kroužky, 7 – odvod chladící vody, 8 – rozvodová skříň, 9 – pohon válců, 10 – pohon posuvu hořáku, 11 – pohybový šroub, 12 – vodící tyče, 13 – plazmový hořák, 14 – těsnící kroužek, 15 – víko pece, 16 – opěrné válce, 17 – těsnící víka) [2].

6. METODY TAVÍCÍCH PROCESŮ (VIM, VAR, ESR, ISM)

6.1. Vakuové indukční tavení (VIM)

Vakuové indukční tavení (angl. Vacuum induction melting) pracuje na principu magnetického pole, které je vyvoláno střídavým proudem procházejícím přes dutou vodou chlazenou cívku. Tímto procesem vzniknou vířivé proudy ve vsázce. Tyto proudy ohřívají a/nebo natavují materiál. Indukovaný proud ve vsázce generuje sekundární magnetické pole, které umožňuje mechanické promíchávání roztaveného materiálu.

Vakuové indukční tavení (VIM) je jedním z nejčastěji používaných procesů, kde jsou kladeny vysoké nároky především na rafinaci v kapalném stavu, regulaci chemického složení a teploty. Kromě kvality materiálu dosáhneme zároveň:

- úsporu surovin např. legující prvky;
- úsporu energie;
- odstranění nežádoucích prvků s vysokou tenzí par např. As;
- tavení v bezkyslíkové atmosféře (omezení vzniku oxidických inkluzí, zamezí oxidaci reaktivních prvků);
- flexibilita díky různé velikosti vsázky;
- přesné řízení teploty;
- vysoká úroveň provozní bezpečnosti a dobrá přístupnost;
- účinné odplynění taveniny;
- nezávislé nastavení teploty, vakua, plynné atmosféry, tlaku a transportu materiálu.

Nevýhodou této metody je omezení odstranění síry a fosforu [18].

6.2. Vakuové obloukové přetavení (VAR)

Metoda VAR (angl. Vacuum arc remelting) funguje na principu přetavení odtavné elektrody ve vakuu pomocí elektrického oblouku [30].

Před uvedením do provozu je elektroda vložena do pece. Pro přetavení např. titanu je elektroda z titanové houby. Elektrický oblouk vznikne pomocí stejnosměrného proudu mezi tavnou elektrodou (katoda) a základní deskou z mědi (anoda), která je pomocí vodního pláště ochlazována. Vysoké vakuum je udržováno v průběhu celého procesu přetavování [31]. Mezi hlavní výhody procesu patří:

- odstranění rozpuštěných plynů;

- snížení obsahu nežádoucích stopových prvků s vysokým tlakem par;
- snížení obsahu oxidů;
- možnost dosažení směrově krystalizovaného ingotu od spodního k hornímu konci.

V přetaveném ingotu mohou vznikat tzv. tmavé skvrny, které jsou zapříčiněny přítomností karbidu nebo vznik tzv. bílých skvrn, které jsou viditelné po leptání. Tyto vady mohou způsobit lomy a trhliny. K zamezení vzniku bílých skvrn je vhodné zvýšení rychlosti přetavování nebo zkrácení elektrického oblouku [18].

6.3. Elektrostruskové přetavení (ESR)

Proces ESR (angl. Electroslag Remelting) spočívá v postupném tání dolního konce elektrody, která je ponořená přes vrstvu roztavené strusky a chlazení vodou probíhá v kokile. Struska je obvykle fluorid vápenatý s přídavkem oxidu hořečnatého. Elektrický proud prochází přes strusku, mezi elektrodou a vznikajícím ingotem a přehřívá strusku, takže na špičce elektrody vzniká tenká vrstva kapalného kovu. Natavený kov zkapává z elektrody, prochází přes strusku, kde se čistí od nekovových příměsí a dále klesá na dno kokily, kde tuhne.

Proces se vyznačuje těmito výhodami:

- nízká spotřeba energie;
- nízké náklady na údržbu;
- vysoká kvalita povrchu ingotu (díky strusce) [18].

ESR a VAR metoda patří mezi nejpoužívanější procesy přetavení.

6.4. Tavení se studeným kelímkem (ISM)

Indukční tavení se studeným kelímkem ISM (angl. Induction Skull Melting) je metoda tavení kovů v segmentovaném, vodou chlazeném měděném kelímku. Proces tavení může probíhat ve vakuu nebo v inertní atmosféře pomocí indukční cívky. V tavenině vznikají vířivé indukované proudy v důsledku elektromagnetického pole. Tyto proudy míchají taveninu, která se stává homogenní.

Mezi výhody ISM patří:

- vznik tenké krusty (vrstvy) na stěně kelímku, tím nedochází ke kontaminaci taveniny;
- teplota tavení 3000 K a více;

- dlouhá životnost kelímku;
- vysoká produktivita pece;
- možnost zpracování vratných odpadů.

Nevýhody ISM:

- nehodí se pro tavení kovů s nízkým měrným odporem např. měď (s rostoucí konduktivitou klesá účinnost tavby);
- vysoké pořizovací náklady;
- energeticky náročné [32].

7. TYPY SLITIN PRO PLAZMOVOU METALURGII

7.1. Vlastnosti titanu a jeho slitin

Vývoj technologií výroby polotovarů z titanových slitin šel především cestou výroby ingotů a jejich dalších metod zpracování jako je tváření, válcování, svařování a podobně. Až teprve od poloviny 20. století se titan a jeho slitiny začaly objevovat v technické praxi (od roku 1950 se objevují zprávy o odlévání titanových slitin ve formě tvarových odlitků) [33]. Základní fyzikální vlastnosti titanu jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Fyzikální vlastnosti titanu [34,35].

Relativní atomová hmotnost	47,867
Protonové číslo	22
Teplota tavení	1670°C (1943 K)
Hustota	4,506 g.cm ⁻³
Součinitel tepelné vodivosti (při 20°C)	19 – 23 W. m ⁻¹ . K ⁻¹
Krystalická struktura	Do 882°C HTU (α -Ti)
	Nad 882°C KSC (β -Ti)

I přes to, že jsou titanové slitiny drahé ve srovnání s mnoha jinými slitinami z důvodu složitosti extrakčních procesů, obtíže při tavení, a problémy při výrobě a obrábění, existují důvody proč používat právě titanové slitiny:

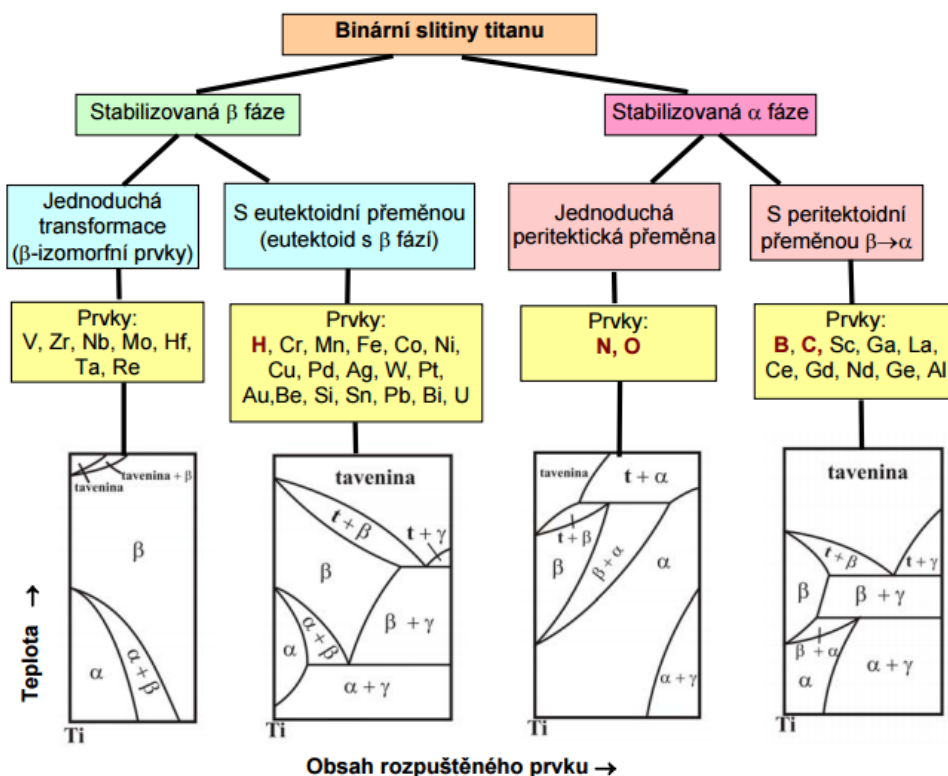
- vysoká hodnota tzv. specifické pevnosti (poměr meze pevnosti k hustotě slitiny), která dosahuje nejvyšší hodnoty z dosud používaných slitin;
- vysoká korozní odolnost;
- nízká hustota;
- možnost použití slitin za velmi nízkých teplot;
- biokompatibilní materiál [36].

Důvodem obtížného tavení titanu a jeho slitin je jeho vysoká chemická afinita ke kyslíku, dusíku nebo uhlíku. Tyto nekovové prvky mohou vytvářet např. oxidy, nitridy, karbidy, hydridy. Obsah plyných příměsí závisí hlavně na způsobu tavení. Pro vynikající vlastnosti titanu je tedy nutná vysoká chemická čistota. Proto bývá během tavného procesu omezen na nezbytně nutnou dobu styk taveniny s žáruvzdornou vyzdívkou. Na homogenizaci struktury a zároveň vysokou chemickou čistotu se využívají metody jako je VAR (Vacuum Arc Remelting), VIM (Vacuum Induction Melting), ESR (Electroslag Remelting) [37,38,39].

Při technologických aplikacích jako je obrábění může dojít k vylamování obráběcího nástroje z důvodu nízkého součinitele tepelné vodivosti titanu na rozhraní nástroj/obrobek [40]. Součinitel tepelné vodivosti uveden v tab. 4 je na rozdíl jiných kovů a jejich slitin velmi nízký.

7.1.1. Legující prvky

Čistý titan je alotropický prvek a při 882 °C se mění jeho struktura z hexagonální α fáze na β fázi, která má strukturu kubickou středně centrovanou. Legující prvky titanu mají tendenci ke stabilizaci těchto struktur. Prvky, které zvyšují transformační teplotu, jsou α stabilizátory, naopak β -stabilizátory jsou prvky, které snižují teplotu transformace. Rozdělení prvku na α -stabilizátory a β -stabilizátory je na obr. 17.

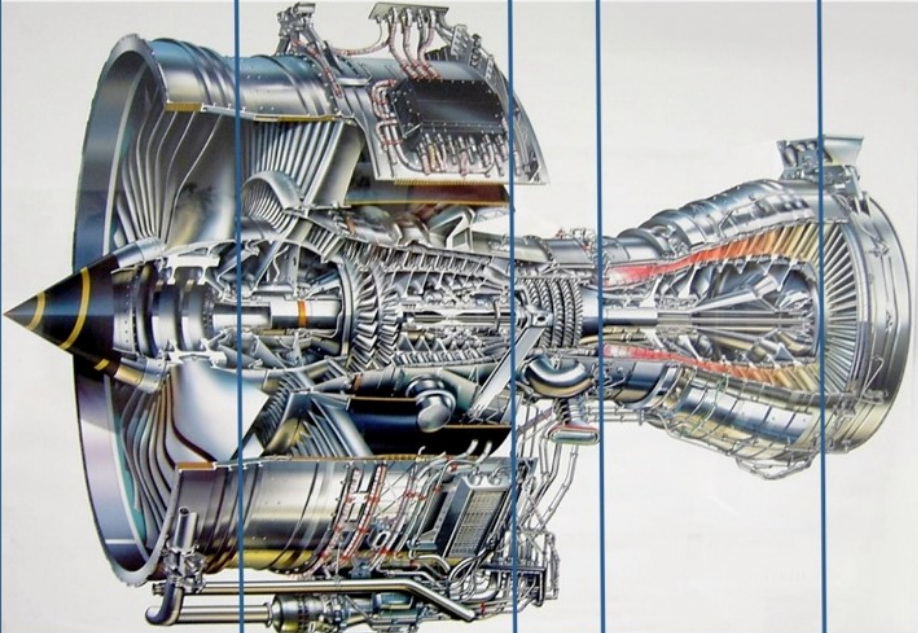


Obr. 17 Rozdělení prvku na α -stabilizátory a β -stabilizátory s binárními diagramy [41].

7.1.2. Aplikace titanových slitin

Titan a jeho slitiny jsou značně používány pro letecký a raketový průmysl, protože disponují vysokou měrnou pevností za vysokých teplot. Tyto vlastnosti jsou využívány u leteckých motorů, jako jsou kompresory nebo lopatky turbín (obr. 18).

Titanové slitiny jsou stále více používány i v jiných průmyslových odvětvích a komerčních aplikacích. Ve vojenském průmyslu (hypersonické střely), lékařství (implantáty ve stomatologické chirurgii), elektrotechnika (vysokoteplotní supravodiče - slitina titanu a niobu) [42], barviva a pigmenty (oxid titaničitý), automobilový průmysl (pružiny).

Typ Ti slitiny	Ti-64 1.	Ti-6246 2.	Ti-834 3.	Ni - superslitiny 4.	Titanové aluminidy
Provozní teplota [°C]	up to 230	up to 430	up to 730	1,230 - 730	up to 730
					

Obr. 18 Proudový motor (1 – dmychadlo, 2 – nízkotlaký kompresor, 3 – vysokotlaký kompresor, 4 – spalovací komora) [43].

7.2. Vlastnosti niklu a jeho slitin

Nikl jako těžký kov je ferromagnetický prvek bílé barvy, na vzduchu je stálý a je odolný vůči zásaditým roztokům (v kyselých roztocích je méně odolný). Má dobrou kujnost a svařitelnost. Oproti titanu není biokompatibilní a na lidský organismus působí negativně jako karcinogen. Základní fyzikální vlastnosti niklu jsou uvedeny v tab. 5.

Slitiny niklu jsou v porovnání s většinou slitin neželezných kovů pevnější, tvrdší a houževnatější [44]. Na rozdíl od nerezavějících ocelí mohou být aplikovány v mnohem agresivnějších alkalických roztocích (např. hydroxid sodný).

Tab. 5 Fyzikální vlastnosti niklu [32, 45].

Relativní atomová hmotnost	58,71
Atomové číslo	28
Teplota tavení	1455°C (1728 K)
Hustota	8,9 g.cm ⁻³
Součinitel tepelné vodivosti (při 20°C)	90 W. m ⁻¹ . K ⁻¹
Struktura	KPC

7.2.1. Niklové superslitiny

Niklové superslitiny jsou slitiny, které si zachovávají své dobré mechanické vlastnosti při vysokých teplotách (nad 540 °C). Díky odolnosti proti vysokoteplotní oxidaci a korozi nachází uplatnění např. v leteckém průmyslu, chemickém průmyslu nebo v jaderné energetice. Rozsah legujících prvků niklových superslitin, je uveden v tab. 6. Možné zlepšení požadovaných vlastností vlivem legujících prvků je uvedeno v tab. 7.

Tab. 6 Rozsah legujících prvků niklových superslitin [18].

Prvek	Ni	Ti	Al	Mo	Co	Cr	Nb	W	C
Hm. %	37-79,5	0-5	0-6	0-28	0-20	5-22	0-5,1	0-15	<0,30

Tab. 7 Zlepšení požadovaných vlastností niklových superslitin [18].

Vlastnosti	Příměsové prvky
Zvýšení odolnosti proti creepu	B, Ta
Zvýšení odolnosti proti vysokoteplotní korozi	La, Th
Zvýšení odolnosti proti oxidaci	Al, Cr, Y, La, Ce
Odolnost proti nasíření	Cr, Co, Si
Zjemnění zrna	B, C, Zr, Hf

7.2.1.1. Slitiny Ni-Cr

Chrom-niklové slitiny mají široké využití, kde se vyžaduje odolnost proti creepu a zároveň odolnost proti korozi. V některých aplikacích, kde jsou méně náročné podmínky je nikl nahrazen železem, aby se snížily celkové náklady. Tato třída slitin je označována obchodními názvy jako Incoloy, Inconel, NICROFER, NICROM a NIMONIC, podle obsahu legujících prvků [46]. Chemické složení vybraných slitin Inconel a Incoloy s mechanickými vlastnostmi jsou zobrazeny v tab. 8 a v tab. 9.

Tab. 8 Chemické složení a aplikace vybraných slitin Inconel a Incoloy [47].

Slitiny Ni-Cr	Aplikace
Inconel 600 (Ni 76,0 – Cr 15,0 – Fe 8,0)	Chemický a petrochemický průmysl, zařízení pro tepelná zpracování, jaderný a automobilový průmysl
Inconel 690 (Ni 61,5 – Cr 29,0 – Fe 9,0)	Generátory parních turbín v jaderném průmyslu a použití při výrobě kyseliny sírové, dusičné a fluorovodíkové.
Inconel 718 (Ni 54,0 – Cr 18,0 – Fe 18,5 – Nb 5,0 – Mo 3,0 – Ti 1,0)	Letecký průmysl (ve spalovacích turbínách), extrakce ropy a plynu a v jaderném průmyslu.
Incoloy 800 (Ni 32,5 – Cr 21,0 – Fe 46,0 – C 0,05)	Chemický, petrochemický, potravinářský a jaderný průmysl, pro stínění elektrických topných prvků.
Incoloy 825 (Ni 42,0 – Cr 21,5 – Fe 28,0 – Mo 3,0 – Cu 2,0 – Ti 1,0)	Automobilový průmysl (vlnovce výfukových systémů, potrubí a výfuky).
Incoloy 925 (Ni 44,0 – Cr 21,0 – Fe 21,0 – Mo 3,0 – Ti 2,1 – Cu 1,8 – Al 0,3)	Průmysl těžby zemního plynu a ropy, v lodním průmyslu při všech aplikacích, které potřebují vysokou pevnost a odolnost vůči pittingu a korozi.

Tab. 9 Mechanické vlastnosti vybraných slitin Inconel a Incoloy [47].

Slitiny Ni-Cr	Mez kluzu [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Tvrдость (HV)
Inconel 600	345	689	40	170
Inconel 690	345	689	45	170
Inconel 718	1138	1413	20	425
Incoloy 800	345	621	40	165
Incoloy 825	310	655	45	155
Incoloy 925	827	1172	25	320

7.2.1.2. Slitiny Ni-Mo

U slitin s obchodním názvem Hastelloy B (B-2, B-3...) se obsah molybdeny pohybuje v rozmezí od 26 až 32 hm. %. Další legující přísady v menším množství mohou být Co, Cr, Fe, W, Si. Tyto slitiny se používají jako materiály odolné vůči agresivním kyselinám jako jsou chloridy nebo kyselina chlorovodíková. Dokáží odolávat i pasivaci, pokud obsahují malé množství aditiva chromu [48].

7.2.2. Slitiny Ni-Cu

Slitiny Ni-Cu, které jsou označovány jako Monel nebo Nicorros, obsahují také malé množství železa a manganu. Tyto slitiny jsou používány v oblastech, kde je požadována vyšší pevnost ve srovnání s čistým niklem a korozní odolnost. Proto najdou své uplatnění v námořních aplikacích nebo k vzhledem dobré tepelné vodivosti také v chladicích zařízeních, kde je jako chladicí medium využívána mořská voda [46]. Chemické složení vybraných slitin Monel a jejich mechanické vlastnosti jsou v tab. 10 a tab. 11.

Tab. 10 Chemické složení slitin Monel a jejich aplikace [47].

Slitiny Ni-Cu	Aplikace
MONEL 400 (Ni 65,1 – Cu 32,0 – Fe 1,6 – Mn 1,1)	Použití pro lodní a chemický průmysl, výrobu soli a při styku s uhlovodíky
MONEL R-405 (Ni 65,0 – Cu 32,5 – Fe 1,2 – Mn 1,1 – S 0,04)	Slitina vhodná pro obrábění
MONEL K-500 (Ni 64,7 – Cu 30,2 – Al 2,7 – Fe 1,0 – Ti 0,6)	Vytvrditelná slitina (v lodním průmyslu jako hřídele čerpadel a šrouby)

Tab. 11 Mechanické vlastnosti slitin Monel [47].

Slitiny Ni-Cu	Mez kluzu [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]	Tvrdost (HV)
MONEL 400	276	552	45	140
MONEL R-405	276	552	45	140
MONEL K-500	689	1069	25	310

7.2.3. Slitiny Ni s magnetickými vlastnostmi

Tyto slitiny se uvádějí pod označení Permalloy, Superpermalloy aj. Složení Ni je v rozmezí 35 až 79 hm. % a Fe do 21 hm. %. Další legující přísady jako chrom a molybden zlepšují vlastnosti slitiny.

Slitina je charakteristická vysokou permeabilitou a malou koercitivní silou. Lze ji použít jako jádra magnetických hlav, v harddiscích a v jiných komponentech či senzorech.

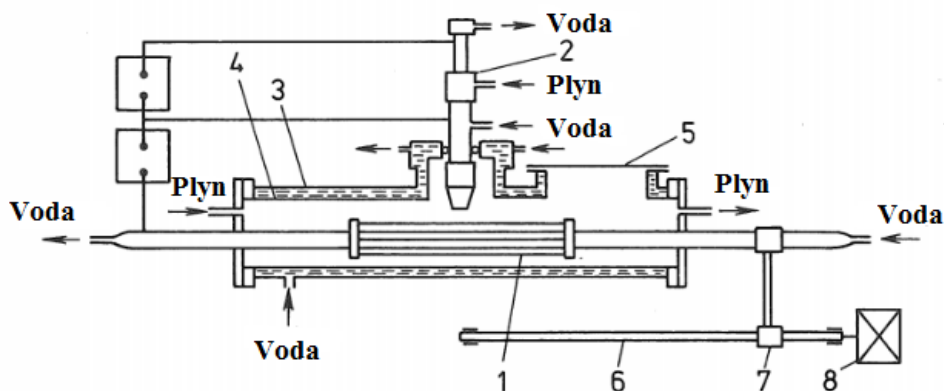
8. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8.1. Plazmová pec s horizontálním krystalizátorem

Příprava titanových a niklových slitin ve tvaru ingotu proběhla v plazmové peci s horizontálním krystalizátorem používanou na katedře neželezných kovů, rafinace a recyklace, VŠB – TU Ostrava. Technické parametry pece jsou uvedeny v tab. 12. Schéma pece je na obr. 19.

Tab. 12 Technické parametry plazmové pece [49].

Celkový elektrický příkon	Min. 5, max 70kW
Síťové napětí	3 x 380 V
Spotřeba argonu při tavení	15 – 30 l.min ⁻¹
Spotřeba chladicí vody	15 l.min ⁻¹
Max. hmotnost vsázky	2 kg
Teplota plazmatu	Až 20 000 K (při 900 A a 70 V)
Čistota argonu	Min. 3N8
Rychlost posunu zóny	2 až 2000 cm.h ⁻¹



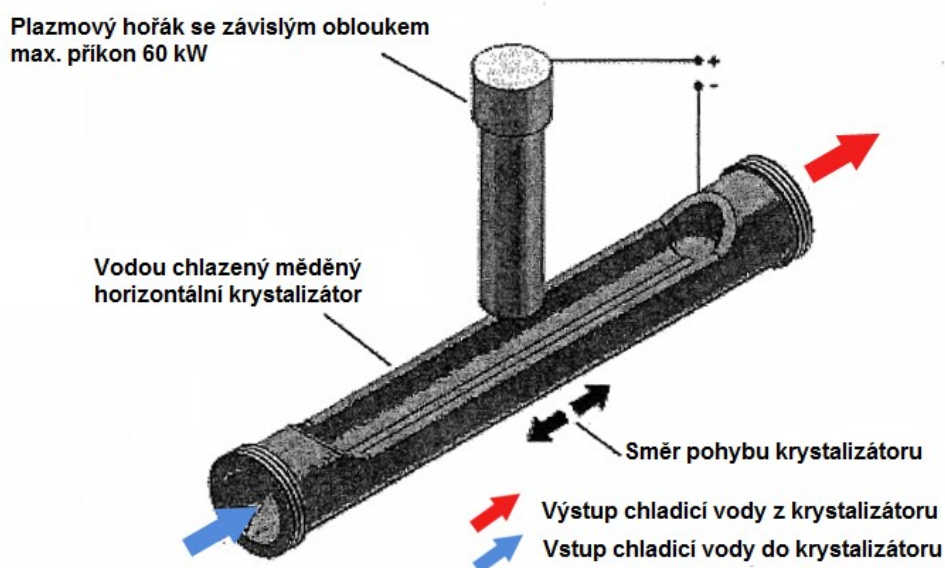
Obr. 19 Schéma plazmové pece s horizontálním krystalizátorem (1 – krystalizátor, 2 – plazmový hořák, 3 – vnější plášť pece, 4 – vnitřní plášť pece, 5 – víko pece, 6 – šroub, 7 – unášec, 8 – motor pro posuv krystalizátoru) [2].

Plazmová pec s horizontálním krystalizátorem využívá principu zonálního tavení, který umožňuje rafinaci slitiny. Jako zdroj tepla s vysokou koncentrací tepelné energie slouží stacionární plazmový hořák s tryskou o průměru 16 mm.

Chlazení zajišťuje vodou chlazený krystalizátor z mědi, který je ve tvaru lodičky (obr. 20). Pro experimentální tavení byla použita lodička o délce 15 cm. Posuv krystalizátoru se

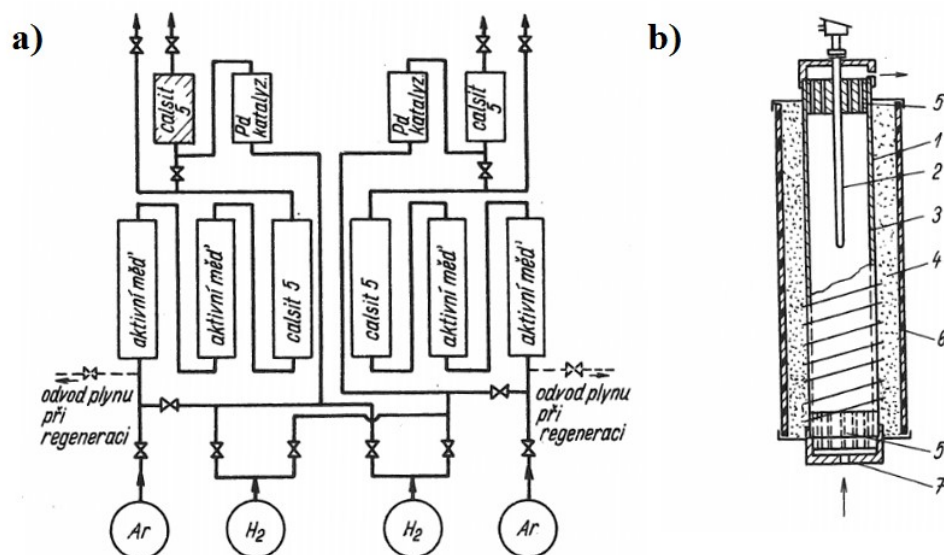
děje za pomoci šroubu a ovládání zajišťuje transduktorový regulátor otáček v rozmezí 2 až 2000 cm.h^{-1} . Aby pec a plazmový hořák nebyl poškozen vlivem tepla, je taktéž zaveden v plášti pece okruh chlazení s přívodem vody. Průtok vody krystalizátorem závisí na druhu taveného materiálu (odvod tepla z taveného kovu musí být co nejnižší a zároveň nesmí dojít k tepelnému poškození lodičky nebo k difuzi mědi do taveného kovu).

Experimentální tavba vsázky probíhala při proudu 800 – 850 A, napětí 64 V a posuv lodičky byl 2 cm.min^{-1} .



Obr. 20 Vodou chlazený měděný horizontální krystalizátor s plazmovým hořákem [50].

V minulosti bylo součástí plazmové pece zařízení pro čištění plazmotvorných plynů. Komerční argon obsahoval nezanedbatelné obsahy plynů (kyslík, dusík, vodík, vodní pára a další), které způsobují interakci intersticiálních nečistot s roztaveným kovem, proto bylo velmi důležité, aby argon prošel čistící aparaturou, jejíž schéma je na obr. 21 a) a schéma reaktorových komor je na obr. 21 b). Po předchozím čištění byl inertní plyn vháněn do pecního prostoru, kde docházelo k jeho ionizaci. Pro praktickou část byl použit argon o čistotě 4N6.



Obr. 21 a) Schéma čistící aparatury pro plazmovou pec, Obr. 21 b) Schéma reaktorové komory pro čistící aparaturu plynu určenou pro plazmovou pec (1 – vnitřní stěna komory, 2 – termočlávková sonda, 3 – odporové vinutí, 4 – izolační výplň, 5 – vložky pro zamezení únosu náplně, 6 – vnější plášť komory, 7 – uzávěr komory) [15].


8.2. Příprava vzorků Ti a Ni slitin

Pro plazmové tavení a jejich přípravu s následnou analýzou byly vybrány titanové a niklové slitiny. Přehled připravených slitin včetně jejich složení v at. % je v tab. 13. Jako legující prvky byly vybrány wolfram, niob a molybden.

Tab. 13 Slitiny připravované v plazmové peci.

Označení	Složení [at. %]				
	Ti	Ni	Mo	W	Nb
Ti-W	80	-	-	20	-
Ti-W	70	-	-	30	-
Ni-Nb	-	60	-	-	40
Ni-Mo	-	70	30	-	-

Jako vsázka pece byl použit kusovitý výchozí materiál. Legující prvky (W, Nb, Mo) byly ve formě drátu o délce 120 mm a plechu. Chemické složení použitého Ni a Ti je uvedeno na obr. 22 a obr. 23. Vstupní materiál pro tavení niklové slitiny je možno vidět na obr. 24.



Общество с ограниченной ответственностью
«Ступинская титановая компания»
Юридический адрес: 142800, Московская область,
г. Ступино, ул. Академическая Беслана, владение 3
Почтовый адрес: 142800, Московская обл., г. Ступино, в/я 108

«Stupino Titanium Company» Ltd.
Academician Belov street, block 3, Stupino, Moscow region, 142800, Russia
Тел: (264) 7-18-86 для Московской региона, (09664) для других регионов
факс: (495) 580-54-94
E-mail: ststupino@mm-net.ru, ststupino_bux@mail.ru

BIBUS-METALS s.r.o.
Videňská 125
CZ - 619 00 BRNO

INSPECTION CERTIFICATE
No. 51205
(DIN 50049 – EN 10204 / 3.1)

PRODUCT: Titanium bar. Quality: ASTM B 348-06

Heat No	Net weight, kg	Product diameter, mm	Length, mm	Alloy Grade
7-108-22	258	10	2800-3100	2



CHEMICAL COMPOSITION
FRACTION OF THE TOTAL MASS, %

% N2	% C	% H2*	% Fe	% O2	Other Impurities, % Each	Ti
0.03 max	0.08 max	0.015 max	0.30 max	0.25 max	0.1 max	0.4 max
0.01	0.02	0.003	0.04	0.14	<0.1	<0.4
						Base

MECHANICAL PROPERTIES

Tensile Strength, MPa	Yield Strength, 0.2% MPa	Elongation, %	Reduction of Area, %
>= 345	>= 275	>= 20	>= 30
529.3	404.5	36.0	48.2
515.4	390.3	34.8	48.8

* - on final product
Condition of delivery: VAR double remelted, hot rolled, annealed, centerless peeled.
Ultrasonic test according to ETTC 7: satisfactory.

COPY

BIBUS METALS s.r.o.
Videňská 125
CZ - 619 00 BRNO

BIBUS METALS s.r.o.
Materiál: TITAN B1
Rozměr: D 10
Tavba: 7-108-22
Datum: 5.12.12
Podpis: [Signature]

B1

Množství: 7.66

Obr. 22 Chemické složení titanu.

Certificate of Analysis
Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

Nickel pieces, 5x5cm (2.0x2.0in), 99.99% (metals basis)
Stock Number: 35482
Lot Number: B03U046

Analysis

99.99 %	
Ag 1	As 1
B 5	C 30
Ca 10	Co 5
Cr 5	Fe 15
Ga 1	In 1
Mg 5	Mn 5
Ni 5	Mo 5
P 2	O 40
Sb 1	S 5
Sn 1	Si 10
Ti 5	Tl 0.5
Zn 5	

Values are given in ppm unless otherwise specified

Certified by: *Paul V. Conolly*
Quality Control

GERMANY
Tel: +49 (0) 221 8507 280
Fax: +49 (0) 221 8507 280
Email: info@alfa.com

UNITED KINGDOM
Tel: +44 (0) 1256 850506
Fax: +44 (0) 1256 850506
Email: info@alfa.com

INDIA
Tel: +91 (0) 800 813252 or
+91 (0) 800 813252
Fax: +91 (0) 800 813252
Email: info@alfa.com

FRANCE
Tel: +33 (0) 3 8862 2900
Fax: +33 (0) 3 8862 2900
Email: info@alfa.com

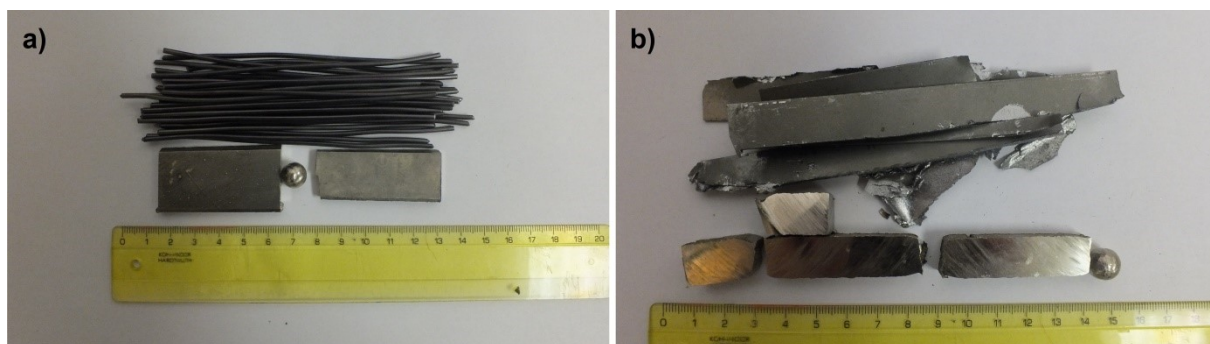
CHINA
Tel: +86 (0) 10 8597 8801
Fax: +86 (0) 10 8597 8801
Email: info@alfa.com

KOREA
Tel: +82 (0) 44 5000
Fax: +82 (0) 44 5000
Email: info@alfa.com

This document has been electronically generated and does not require a signature.

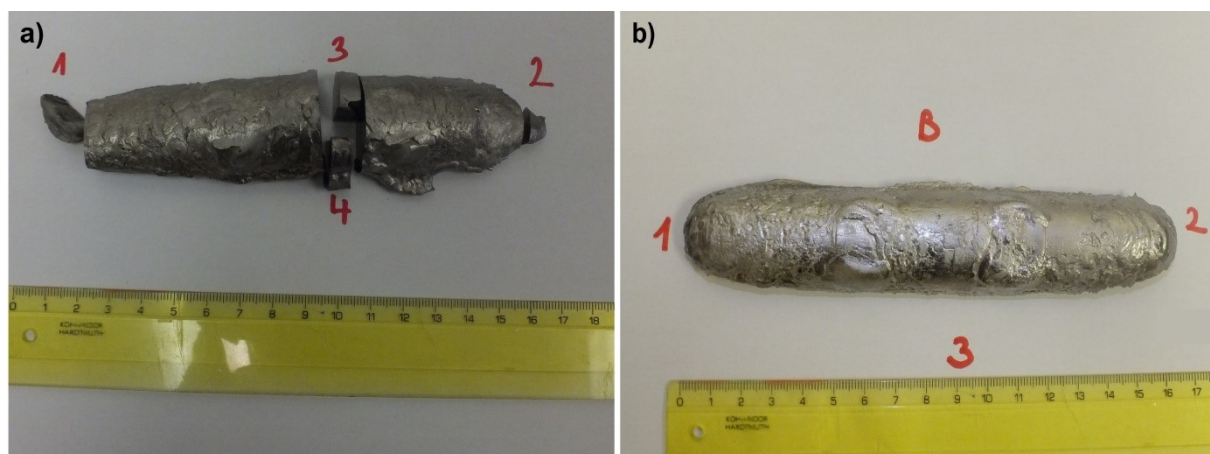
www.alfa.com

Obr. 23 Chemické složení niklu.



Obr. 24 Vsázka niklové slitiny. a) Ni-40Nb, b) Ni-30Mo.

Po plazmovém tavení byly získány ingoty oválného průřezu (o rozměrech 150x20x10 mm) označeny písmeny a rozřezány v příčném směru v několika „oblastech“ rozbrušovacím kotoučem (Obr. 25 a Obr. 26).



Obr. 25 Slitiny titanu. a) ingot Ti-20W, b) ingot Ti-30W.



Obr. 26 Slitiny niklu. a) ingot Ni-40Nb, b) ingot Ni-30Mo.

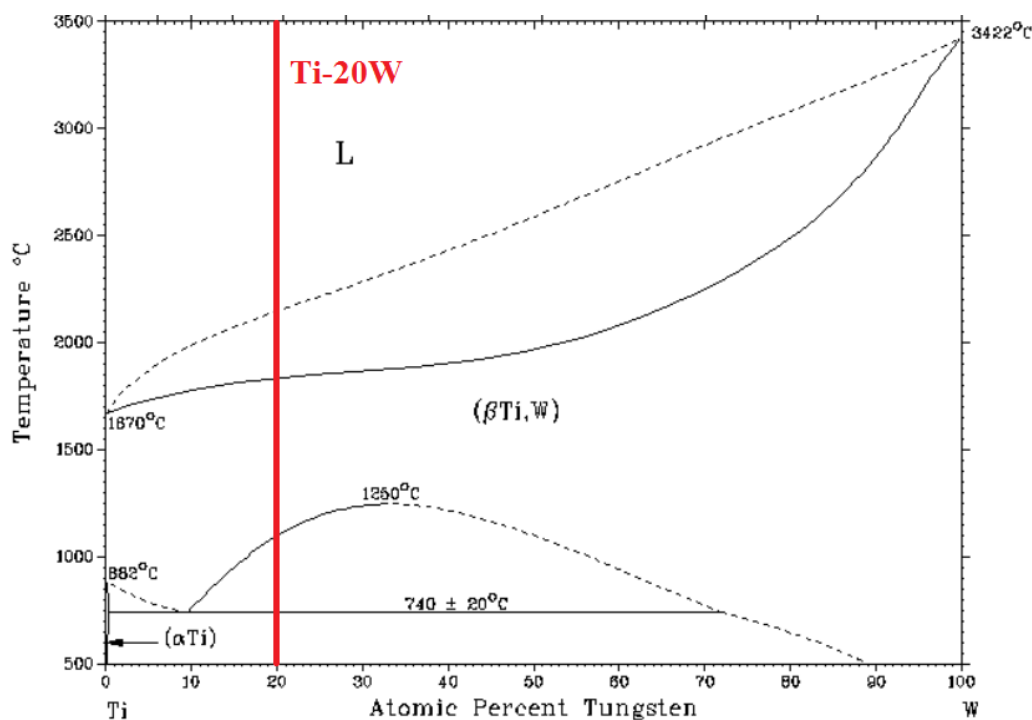
Některé typy slitin vykazovaly v průběhu rozřezání křehký lom. Bylo třeba zapotřebí vyhladit povrch vzorku na brusném kotouči a následně byl vzorek zalisovaný do bakelitu a poté z nich byly připraveny metalografické výbrusy.

Pro přípravu metalografického výbrusu byl použit brusný papír s abrazivem SiC o zrnitosti od P 60 do P 2000. Dalším krokem bylo leštění na plátně pomocí hlínky (Al_2O_3) o velikosti částic 1 μm a poté 0,3 μm . Jako leptadlo pro titanové slitiny byla použita směs kyseliny fluorovodíkové, koncentrované kyseliny dusičné a vody (v poměru 1:4:5). Leptání niklových slitin bylo provedeno činidlem o složení 97 ml HCL, 2 ml H_2SO_4 , 1 ml HNO_3 . Snímky mikrostruktur byly pořízeny na optickém mikroskopu Olympus GX51 a kamerou DP12 a poté na skenovacím elektronovém mikroskopu QUANTA FEG 450 vybaveného energetickým disperzním spektrometrem EDAX (EDS/EDX), který zajistil mikroanalýzu jednotlivých fází. Vzorky pro SEM nebyly leptány.

Experimentální část zahrnovala také měření mikrotvrdosti na optickém mikrotvrdoměru Future-Tech FM-ARS 900. Měření mikrotvrdosti bylo provedeno podle Vickerse a jako indenter slouží čtyřboký jehlan se čtvercovou základnou a vrcholovým úhlem 136° .

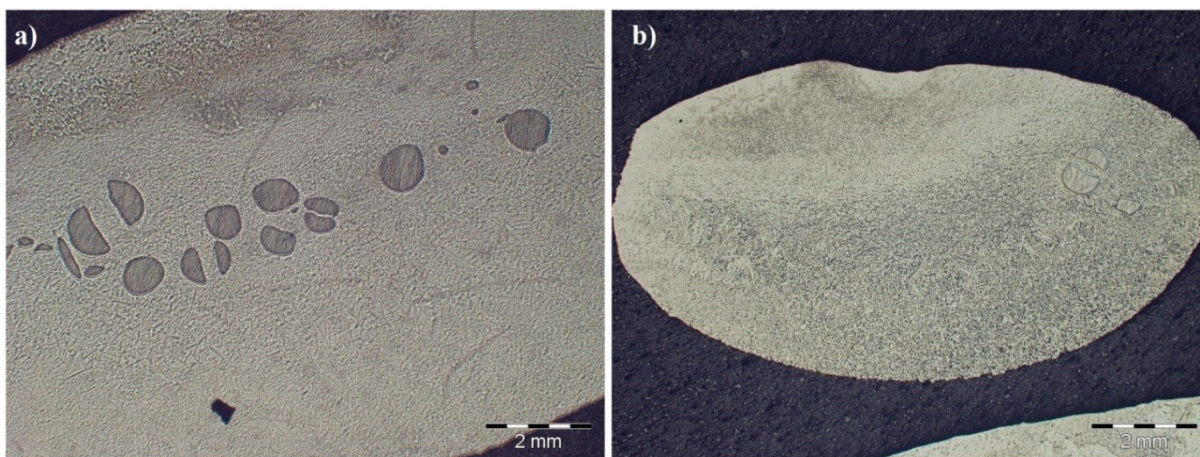
8.2.1. Slitina Ti-20W

Slitina Ti-20W (at. %) je oválného průřezu a byla rozřezána na 4 části. Hmotnost ingotu je 298 g. Na obr. 27 je zobrazen binární diagram Ti-W. Tato slitina vytváří eutektoidní systém a „kvaziideální“ typ, tj. systém s úplnou rozpustností obou prvků v kapalně a tuhé fázi pouze v určitém teplotním rozsahu, vzhledem k tomu, že titan mění svou alotropickou modifikaci z KSC mřížky β -titanu na α -titan s mřížkou HTU při teplotě 882°C [49]. Wolfram zde působí jako β stabilizátor (stabilizuje tuhý roztok β) a zvyšuje teplotu tání slitiny, tzn. že rovnovážný rozdělovací koeficient je $k_0 > 1$.



Obr. 27 Binární diagram systému Ti-W, červeně vyznačena slitina Ti-20W [51].

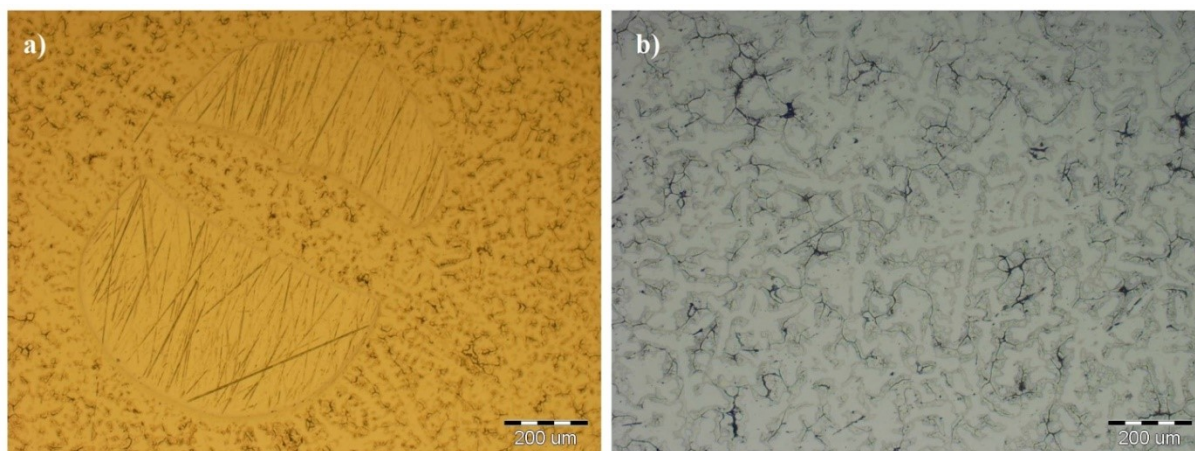
Na makrosnímku levého okraje (obr. 28 a) a pravého okraje (obr. 28 b) je vidět že slitina je značně nehomogenní. Nehomogenita je způsobena plazmovým tavením, kdy ingot je v horní polovině vystaven vysokým teplotám a v dolní polovině intenzivně chlazen. Z makrosnímku lze rozpoznat i známky neroztavené wolframové vsázky ve formě drátu.



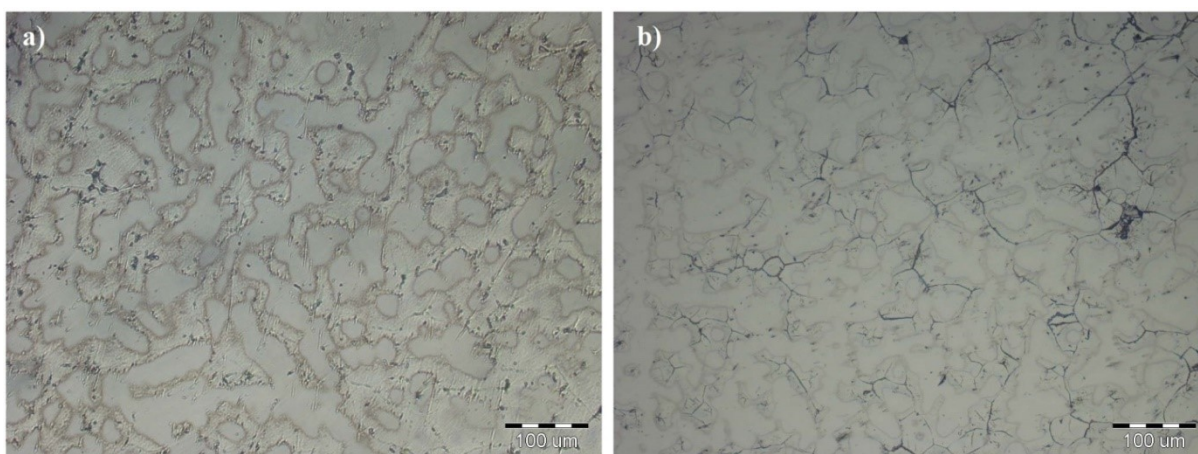
Obr. 28 Makrosnímky slitiny Ti-20W. a) levý okraj, b) pravý okraj

Obr. 29 a) zachycuje okraj ingotu. Vyskytuje se zde dendritická struktura a jejich větvení je primární a sekundární. Obr. 29 b) představuje střed ingotu. Struktura je rovněž

dendritická. Obr. 30 a) a b) zobrazuje jinou oblast průřezu vzorku, kde slitina nebyla tak intenzivně chlazená.



Obr. 29 Slitina Ti-20W, $z = 100\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 30 Slitina Ti-20W, $z = 200\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

V tab. 14 je znázorněno chemické složení slitiny v místě styku materiálu s krystalizátorem. Tab. 15 prezentuje chemické složení slitiny ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem.

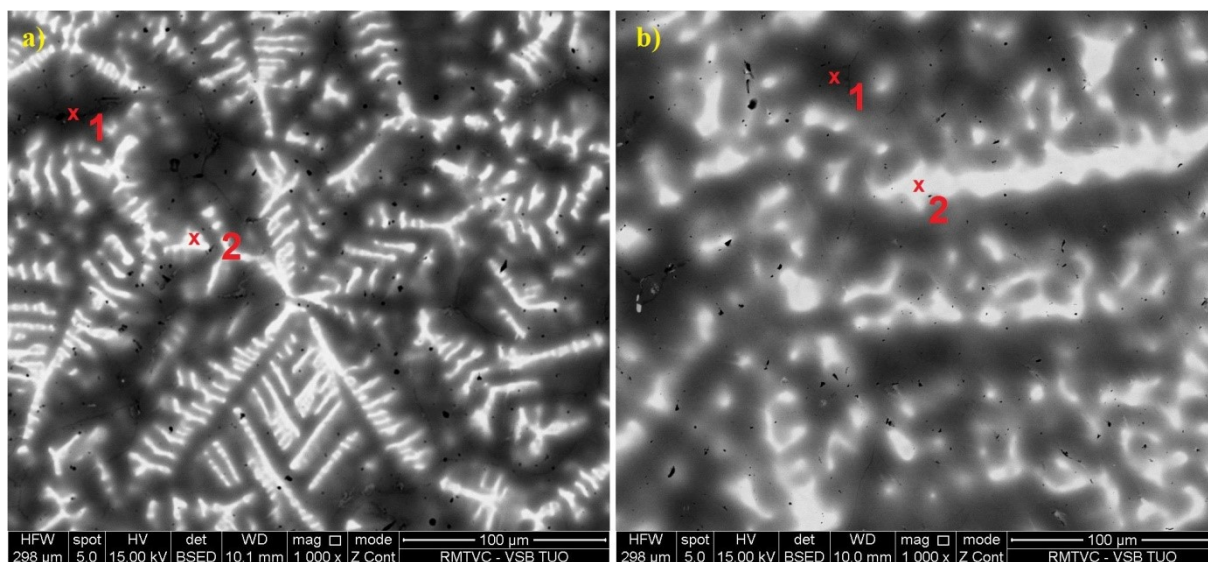
Tab. 14 Chemické složení slitiny Ti-20W v místě styku materiálu s krystalizátorem (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	17,08	44,15
Titan	82,92	55,85
Wolfram	25,47	56,74
Titan	74,53	43,26

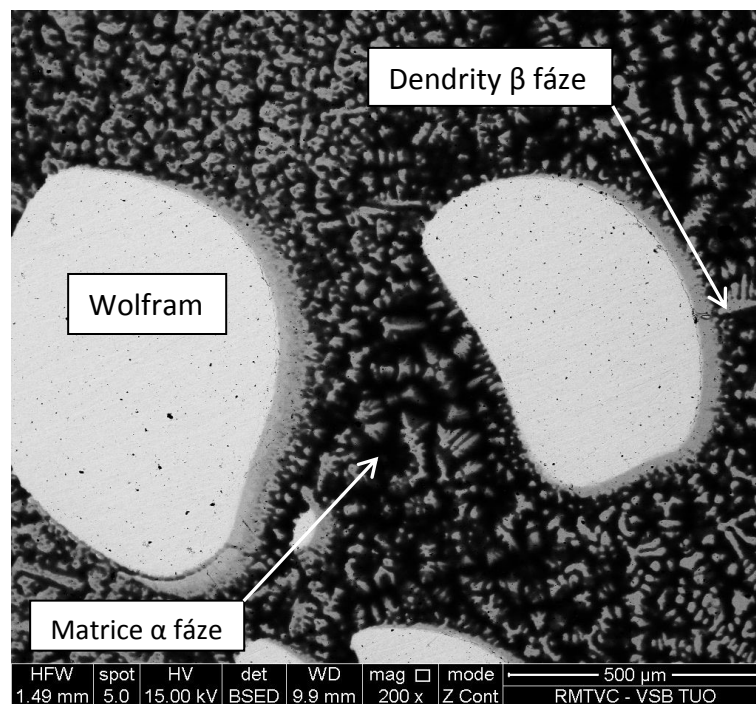
Tab. 15 Chemické složení slitiny Ti-20W ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem, směrem k povrchu (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	26,75	58,31
Titan	73,25	43,26
Wolfram	25,63	56,94
Titan	74,37	43,06

Snímky z elektronového mikroskopu jsou uvedeny na obr. 31 a obr. 32. Na základě rozlišovací schopnosti, pomocí protonového čísla materiálu, lze u elektronového skenovacího mikroskopu zjistit, že dendrity jsou tvořeny β fází s malým množstvím disperzní α fáze. Chemické složení dendritů a matrice je znázorněno v tab. 16 a 17.



Obr. 31 SEM, slitina Ti-20W. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 32 SEM, slitina Ti-20W (okraj ingotu).

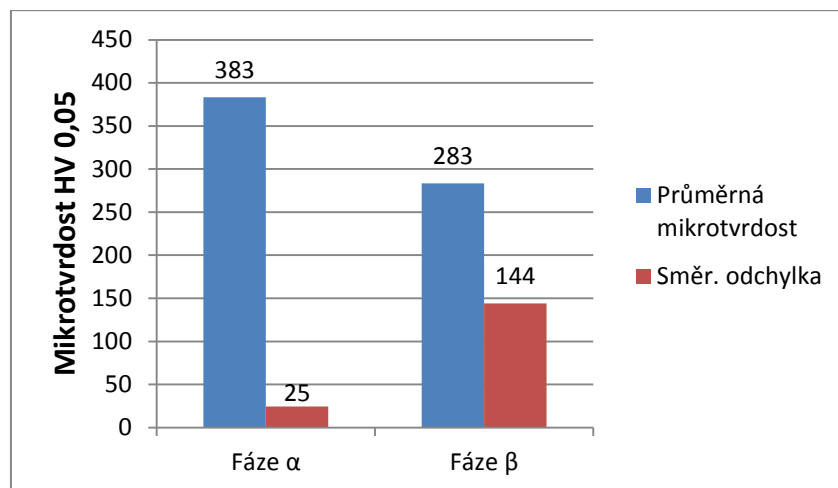
Tab. 16 Analýza bodu 1 slitiny Ti-20W (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	15,16	40,64
Titan	84,84	59,36
Wolfram	15,61	41,53
Titan	84,39	58,47

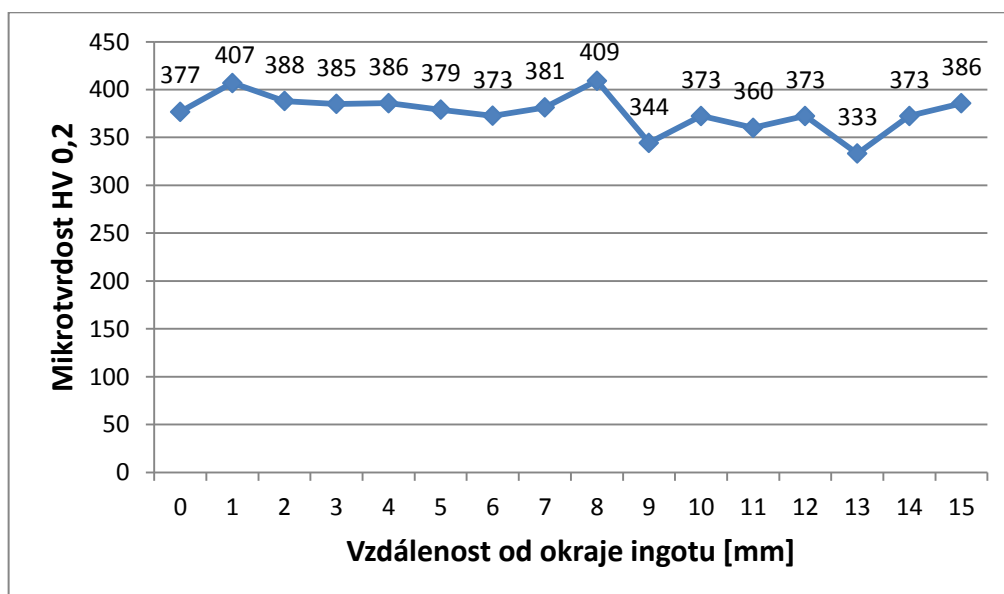
Tab. 17 Analýza bodu 2 slitiny Ti-20W (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	46,23	76,71
Titan	53,77	23,29
Wolfram	47,05	77,34
Titan	52,95	22,66

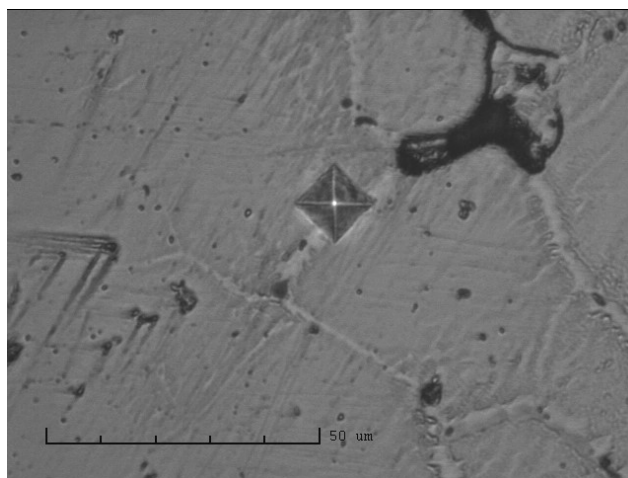
Měření mikrotvrdosti dvou fází proběhlo při zatížení 0,05 kg u vzorku, který byl odebrán ze středu ingotu. Průměr naměřených hodnot je uveden v grafu spolu se směrodatnými odchylkami (obr. 33). Dále byla měřena mikrotvrdost v horizontální linii vzorku (střed ingotu) s odstupem 1 mm (obr. 34). Snímek vpichu mikrotvrdoměru je na obr. 35.



Obr. 33 Průměrná mikrotvrdość fází slitiny Ti-20W.



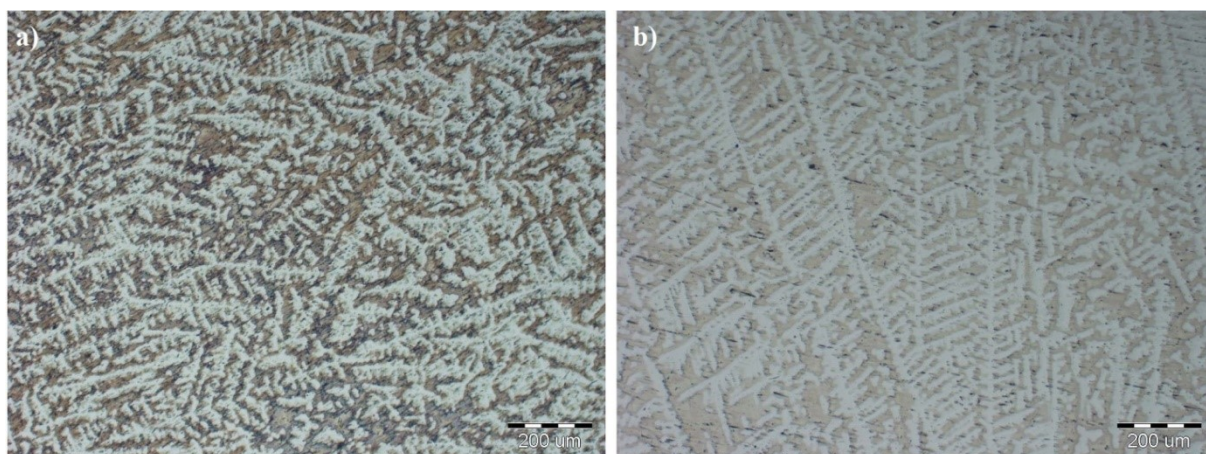
Obr. 34 Průběh mikrotvrdości slitiny Ti-20W v horizontální linii vzorku.



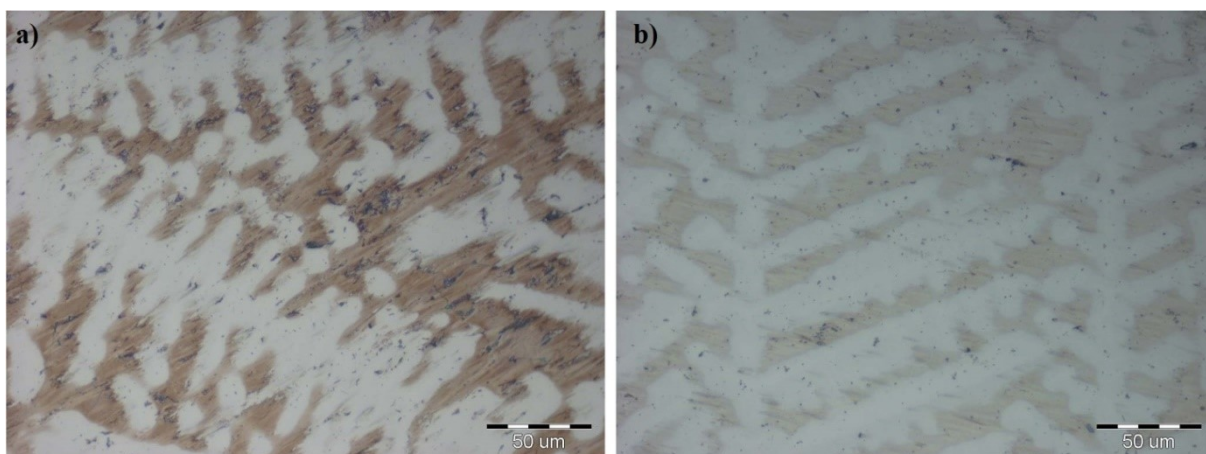
Obr. 35 Snímek vpichu indentoru do slitiny Ti-20W.

8.2.2. Slitina Ti-30W

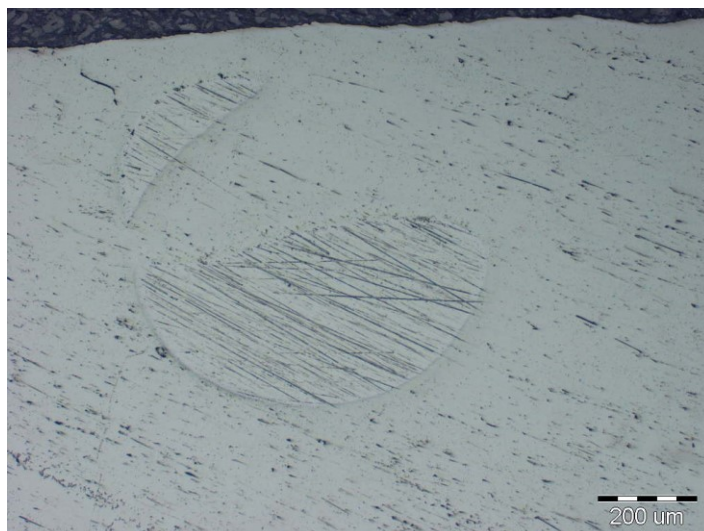
Slitina Ti-30W (at. %) má přibližně o 150 °C vyšší teplotu tání než slitina Ti-20W. Hmotnost ingotu byla 331,5 g. Snímky z optického mikroskopu ukazují, že struktura je dendritická (obr. 36 a obr. 37) a stejně jako u předchozí slitiny (kapitola 8.2.1), se i zde vyskytuje částečně neroztavená vsázka - wolfram (obr. 38). Tab. 18 uvádí chemické složení slitiny v místě styku materiálu s krystalizátorem a tab. 19 znázorňuje chemické složení slitiny ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem směrem k povrchu.



Obr. 36 Slitina Ti-30W, $z = 100\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 37 Slitina Ti-30W, $z = 500\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 38 Neroztavená vsázka - wolfram, z = 100x (střed ingotu).

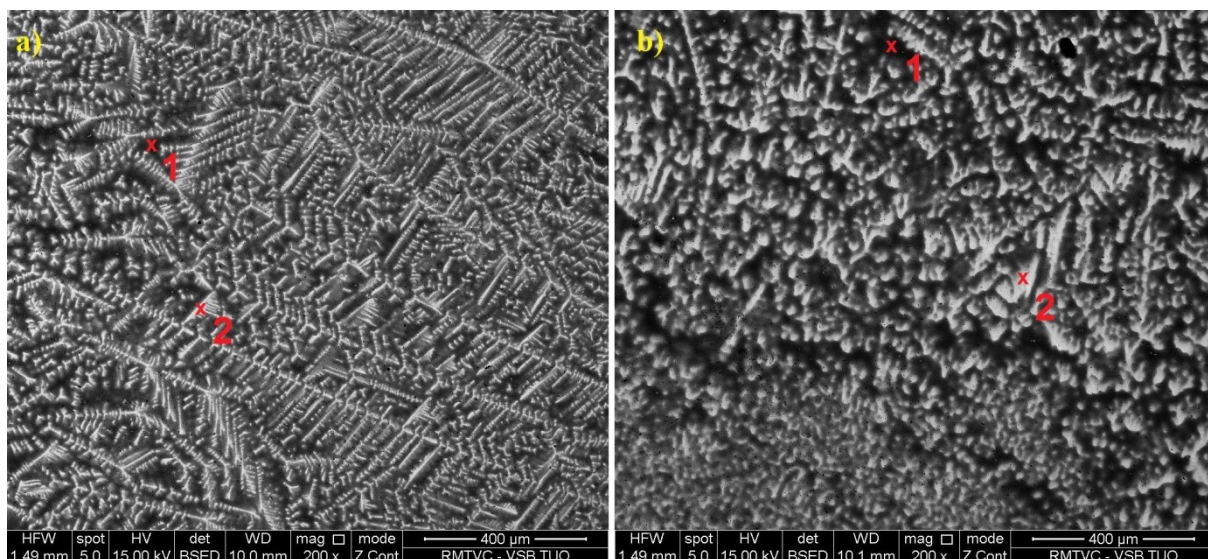
Tab. 18 Chemické složení slitiny Ti-30W v místě styku materiálu s krystalizátorem (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	26,86	58,50
Titan	73,14	41,5
Wolfram	26,61	58,19
Titan	73,39	41,81

Tab. 19 Chemické složení slitiny Ti-30W ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem, směrem k povrchu (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	30,39	62,57
Titan	69,61	37,43
Wolfram	28,07	59,82
Titan	71,93	40,18

Na Obr. 39 jsou zobrazeny snímky z elektronového skenovacího mikroskopu. Struktura je tvořena dendrity fáze β a matricí fáze α . Chemické složení dendritů a matrice je uvedeno v tab. 20 a 21. Obr. 40 a obr. 41 znázorňuje analýzu mikrotvrdosti slitiny.



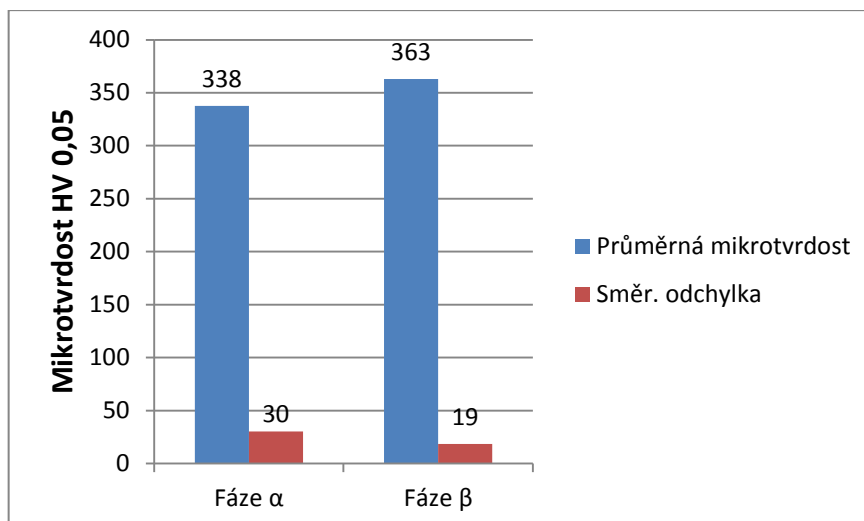
Obr. 39 SEM, slitina Ti-30W. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

Tab. 20 Analýza bodu 1 slitiny Ti-30W (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

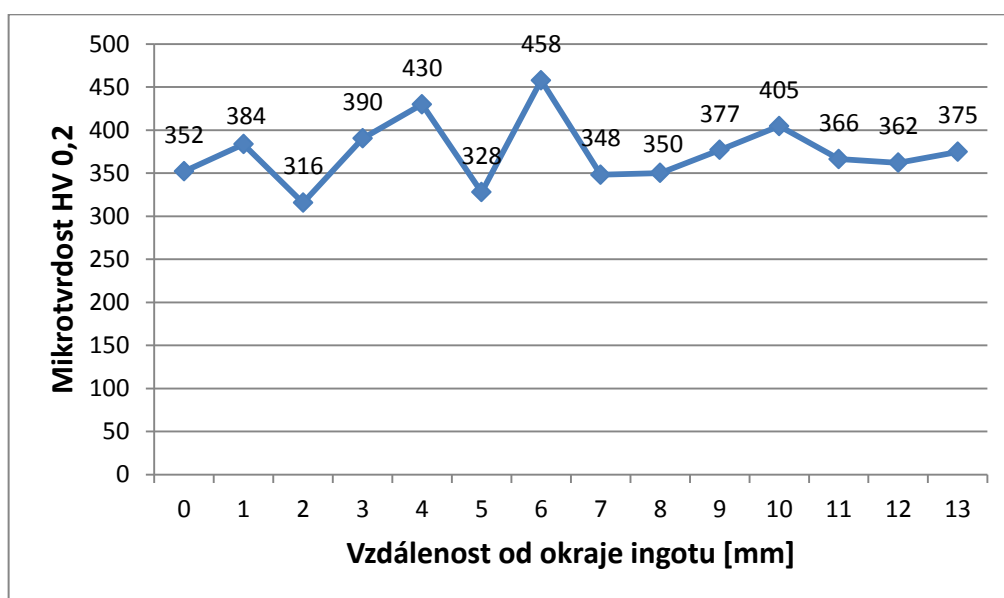
Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	25,04	56,20
Titan	74,96	43,8
Wolfram	26,30	57,82
Titan	73,70	42,18

Tab. 21 Analýza bodu 2 slitiny Ti-30W (zelená – okraj ingotu, modrá – střed ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	61,22	85,84
Titan	38,78	14,16
Wolfram	61,63	86,05
Titan	38,37	13,95



Obr. 40 Průměrná mikrotvrdość fází slitiny Ti-30W.

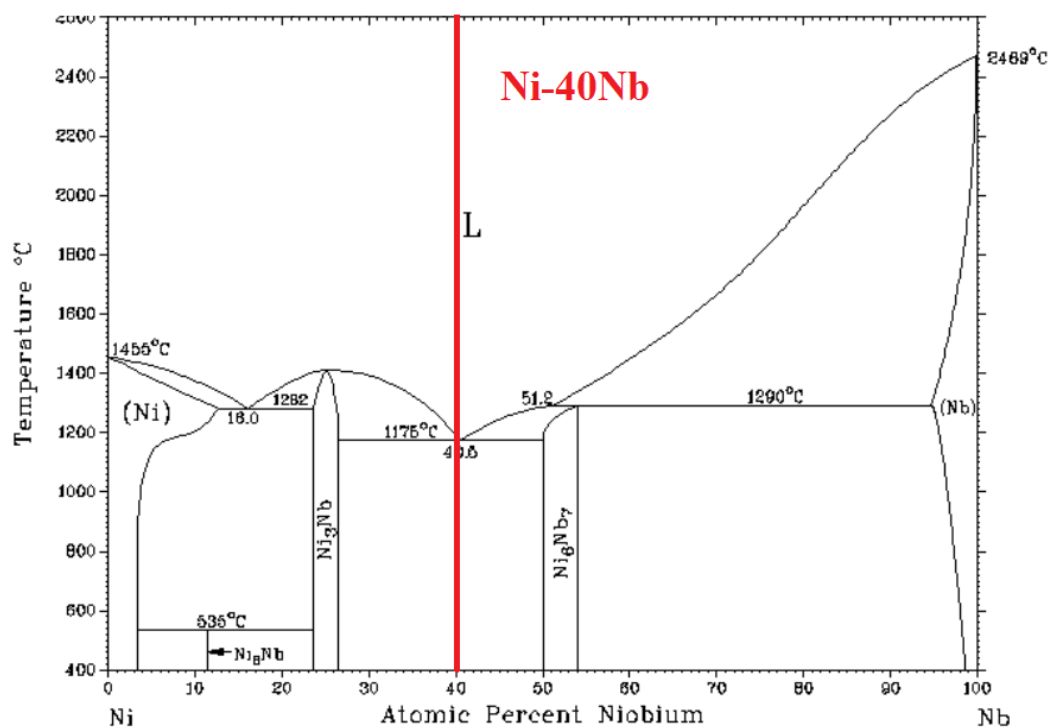


Obr. 41 Průběh mikrotvrdości slitiny Ti-30W v horizontální linii vzorku.

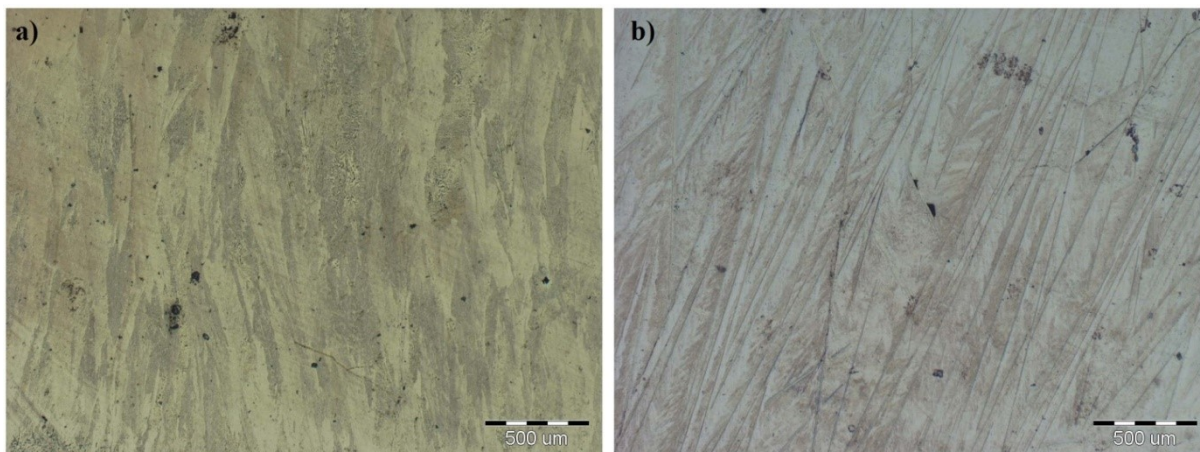
8.2.3. Slitina Ni-40Nb

Slitina Ni-40Nb (at. %) je opět oválného průřezu, daném tvarem krystalizátoru. Hmotnost ingotu byla 199,14 g. Slitina je v přesném eutektickém poměru (při teplotě 1175 °C) a v tuhém stavu je tvořena intermediárními fázemi Ni_3Nb a Ni_6Nb_7 , které jsou charakteristické svou křehkostí a tvrdostí. Binární diagram daného systému je uveden na obr. 42. Snímky dvoufázové slitiny, pořízené na optickém mikroskopu, jsou na obr. 43 a 44. Z mikrostruktury lze rozpoznat jehlicovitá zrna. Tab. 22 uvádí chemické složení slitiny v

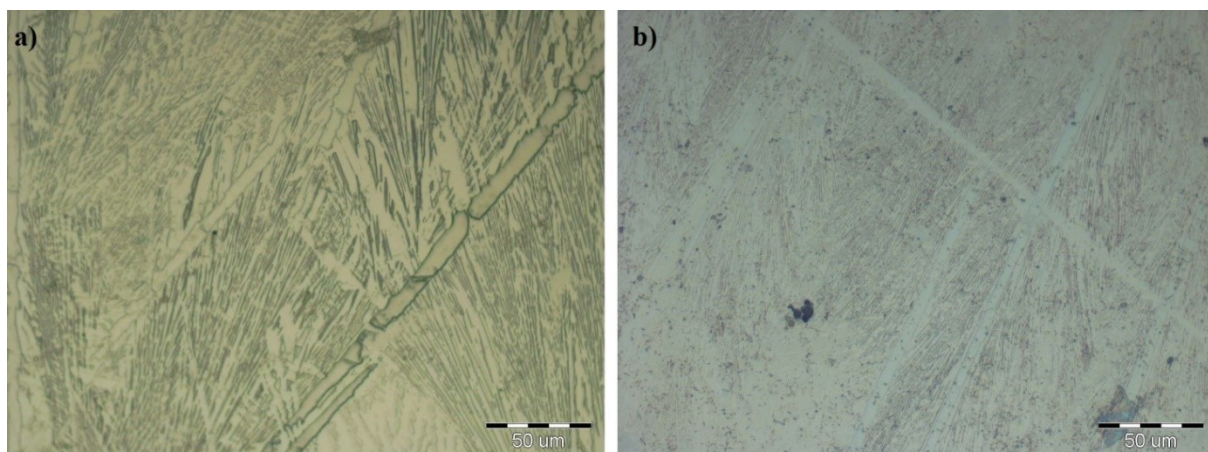
místě styku materiálu s krystalizátorem a tab. 23 znázorňuje průměrné chemické složení slitiny ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem směrem k povrchu.



Obr. 42 Binární diagram systému Ni-Nb, červeně vyznačená slitina Ni-40Nb [51].



Obr. 43 Slitina Ni-40Nb, $z = 50\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 44 Slitina Ni-40Nb, $z = 500\times$. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

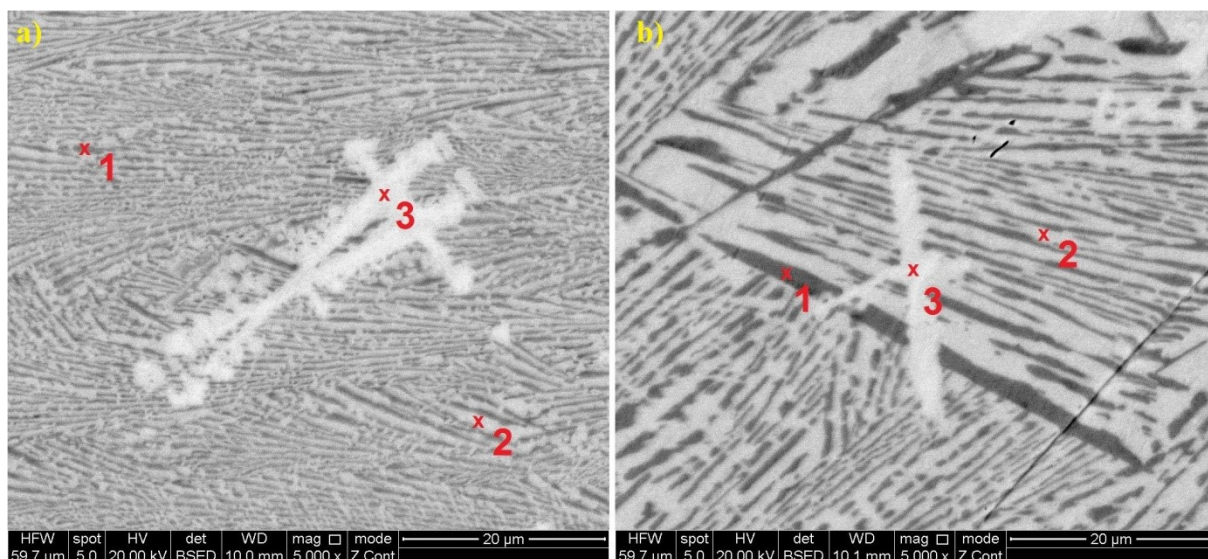
Tab. 22 Chemické složení slitiny Ni-40Nb v místě styku materiálu s krystalizátorem (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Niob	39,05	50,35
Nikl	60,95	49,65
Niob	39,13	50,44
Nikl	60,87	49,56

Tab. 23 Chemické složení slitiny Ni-40Nb ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem, směrem k povrchu (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Niob	39,39	50,71
Nikl	60,61	49,29
Niob	39	50,3
Nikl	61	49,7

Na obr. 45 jsou znázorněné body, jejichž analýzu chemického složení popisuje tab. 24 až tab. 26. Z EDS analýzy vyplývá, že bod 1 odpovídá intermediární fázi Ni_3Nb v podobě jehlic. Bod 2 označuje eutektikum ($\text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Ni}_6\text{Nb}_7$) a bod 3 představují dendrity intermediární fáze Ni_6Nb_7 .



Obr. 45 Slitina Ni-40Nb. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

Tab. 24 Analýza bodu 1 (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Nb	26,82	36,71
Ni	73,18	63,29
Nb	25,60	35,25
Ni	74,40	64,75

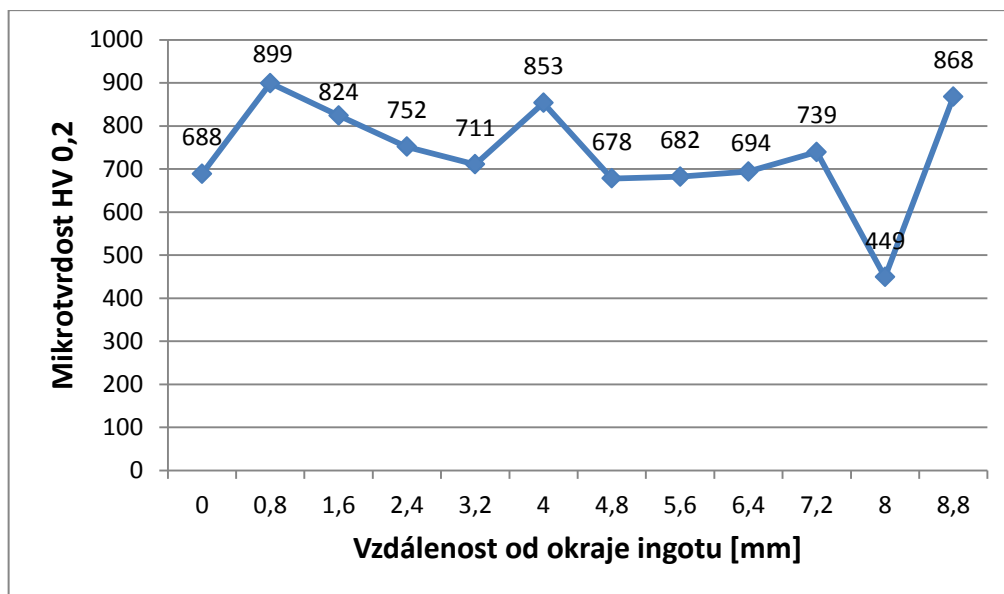
Tab. 25 Analýza bodu 2 (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Nb	45,53	56,94
Ni	54,47	43,06
Nb	45,63	57,05
Ni	54,37	42,95

Tab. 26 Analýza bodu 3 (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Nb	63,21	73,10
Ni	23,79	26,90
Nb	64,25	73,99
Ni	35,75	26,01

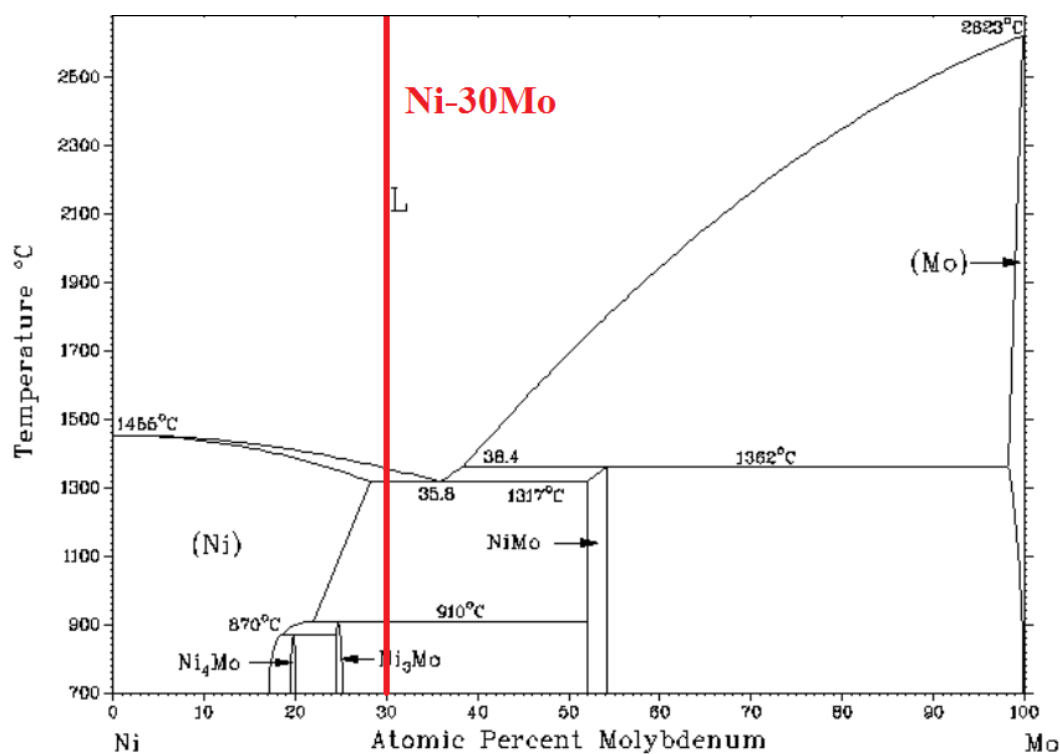
Měření mikrotvrdosti v horizontální linii vzorku je uvedeno na obr. 36. Vzhledem k malým rozměrům intermediárních fází nebylo provedeno stanovení průměrné mikrotvrdosti těchto fází.



Obr. 46 Průběh mikrotvrdosti slitiny Ni-40Nb v horizontální linii vzorku.

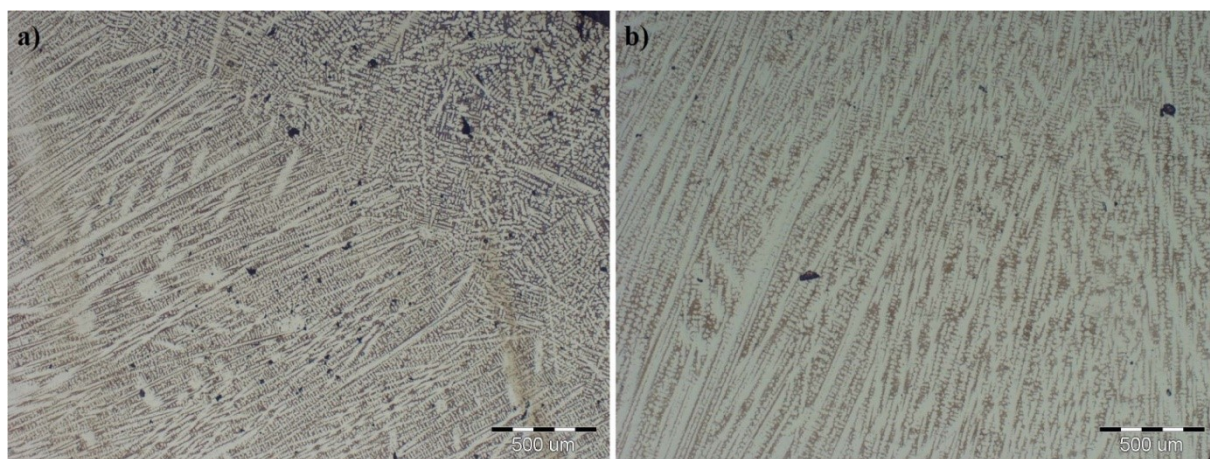
8.2.4. Slitina Ni-30Mo

Slitina Ni-30Mo (at. %) o hmotnosti 200,32 g tvoří pod teplotou 1317 °C eutektikum z tuhého roztoku niklu a intermediární fáze NiMo. Pod teplotu 910 °C vzniká směs dvou intermediárních fází Ni₃Mo a NiMo. Binární diagram slitiny je uveden na obr. 47.

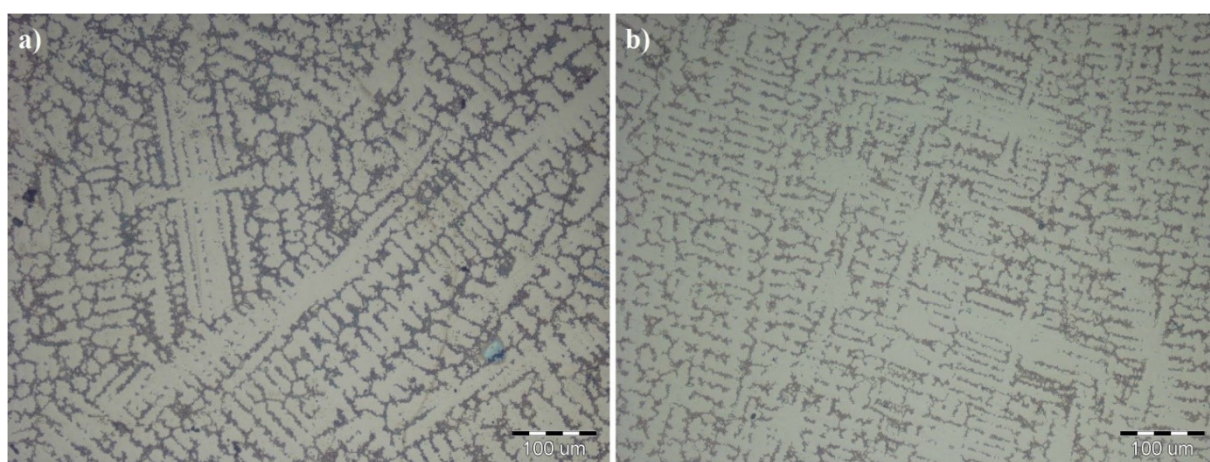


Obr. 47 Binární diagram systému Ni-Mo, červeně vyznačena slitina Ni-30Mo [51].

Nehomogenní mikrostruktura je velmi dobře patrná na obr. 48 a 49. Ze snímku lze rozpoznat, že struktura je tvořena jehlicovitými zrny a dendrity. Tab. 27 uvádí průměrné chemické složení slitiny v místě styku materiálu s krystalizátorem a tab. 28 znázorňuje chemické složení slitiny ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem.



Obr. 48 Slitina Ni-30Mo, z = 50x. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.



Obr. 49 Slitina Ni-30Mo, z = 200x. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

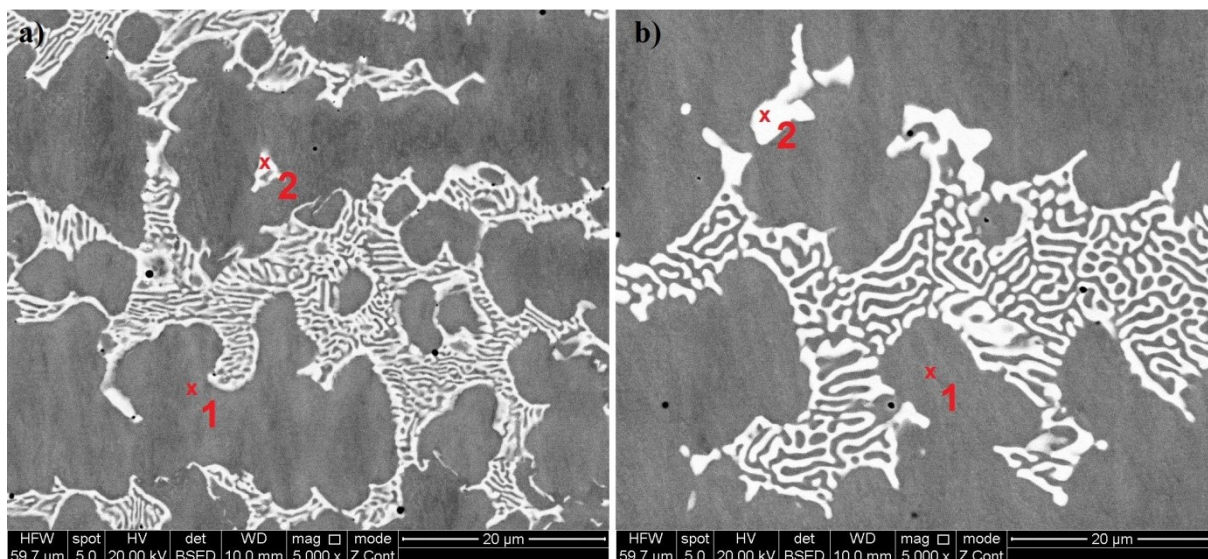
Tab. 27 Chemické složení slitiny Ni-30Mo v místě styku materiálu s krystalizátorem (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Molybden	29,2	40,27
Nikl	70,8	59,73
Molybden	29,39	40,5
Nikl	70,61	59,5

Tab. 28 Chemické složení slitiny Ni-30Mo ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem, směrem k povrchu (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Wolfram	29,45	40,57
Titan	70,55	59,43
Wolfram	29,35	40,45
Titan	70,65	59,55

Na obr. 50 je znázorněna mikrostruktura ze skenovacího elektronového mikroskopu a tab. 29 a 30 udávají informace z EDS analýzy ze které vyplývá, že dendrity a jehlice jsou tvořeny intermediární fází Ni_3Mo (bod 1) a světlá fáze vyloučená na hranicích dendritů (bod 2) odpovídá intermediární fázi NiMo .



Obr. 50 SEM, slitina Ni-30Mo. a) okraj ingotu, b) střed ingotu.

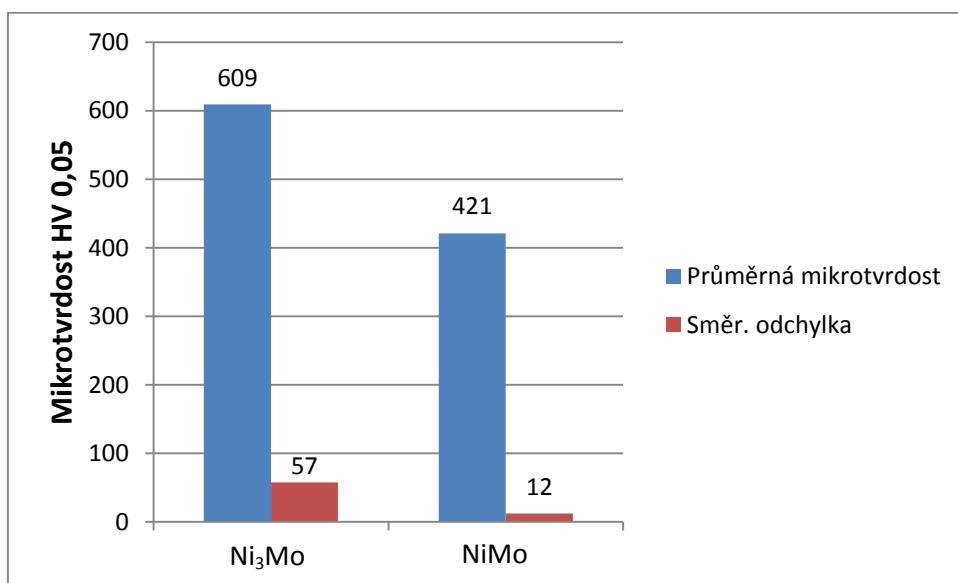
Tab. 29 Analýza bodu 1 slitiny Ni-30Mo (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Mo	26,80	37,43
Ni	73,20	62,57
Mo	25,68	36,09
Ni	74,32	63,91

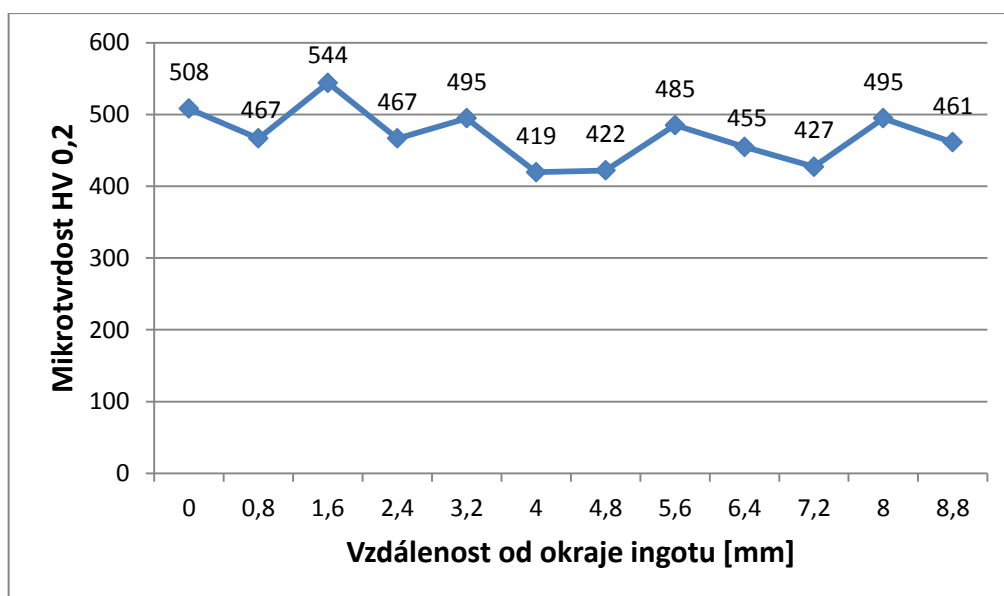
Tab. 30 Analýza bodu 2 slitiny Ni-30Mo (zelená - okrajová část, modrá - středová část ingotu).

Prvky	Složení [at. %]	Složení [hm. %]
Mo	43,16	55,37
Ni	56,84	44,63
Mo	46,72	58,90
Ni	53,28	41,10

Průměrná hodnota mikrotvrdosti dvou fází (Ni_3Mo a NiMo) je znázorněna na obr. 51. Průběh mikrotvrdosti měřený v horizontální linii vzorku (střed ingotu) je uveden na obr. 52.



Obr. 51 Průměrná mikrotvrdost fází slitiny Ni-30Mo.



Obr. 52 Průběh mikrotvrdosti Ni-30Mo v horizontální linii vzorku.

9. DISKUZE A VYHODNOCENÍ

Experimentální část se zabývala podrobnou analýzou titanových slitin (Ti-20W, Ti-30W) a niklových slitin (Ni-40Nb, Ni-30Mo). Tyto slitiny byly značně nehomogenní po plazmovém tavení. Z hlediska zvýšení homogenity slitin by bylo vhodné provést další přetavení materiálu v plazmové peci, který by byl před vlastním procesem vhodně rozdělen. Mikrostruktury experimentálních slitin byly zpočátku zkoumány optickým a následně elektronovým skenovacím mikroskopem.

Slitina Ti-20W po procesu přípravy vykazovala dendritickou strukturu, zejména ve spodní oblasti ingotu v místě styku ingot – krystalizátor, kde probíhalo intenzivní chlazení. Zde se wolframová vsázka částečně neroztavila a došlo k ochuzení wolframu na okraji ingotu (z analýzy chemického složení - množství wolframu bylo 17,08 at. % viz. obr. 27 binární diagram Ti-W). Ve středové oblasti (místo styku ingot – krystalizátor), ale došlo k jejímu navýšení (obsah wolframu 25,47 at. %). K navýšení složení také došlo ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem. Zde bylo množství wolframu v okrajové části ingotu 26,75 at. % a ve středové části 25,63 at. %. Důvod tohoto chemického složení je, že vsázka v těchto oblastech byla delší dobu natavována. Chemické složení dendritů odpovídalo 46,23 at. % wolframu a 53,77 at. % titanu. Matrice obsahovala 15,16 at. % wolframu a 84,84 at. % titanu (okrajová část ingotu). Na základě těchto poznatků došlo k určení β fáze odpovídající dendritům a α fáze odpovídající matici.

Slitina Ti-30W taktéž vykazovala dendritickou strukturu. Úbytek wolframu v oblasti styku ingot - krystalizátor byl v okrajové části ingotu (obsah 26,86 at. %) tak i ve středové části ingotu (obsah 26,61 at. %). Stanovený obsah wolframu ve střední oblasti od místa styku s krystalizátorem bylo v okrajové části 30,39 at. % a ve středové části 28,7 at. %. Obsah wolframu a titanu v dendritech a matici se ztotožňoval se slitinou Ti-20W.

U niklových slitin, docházelo k nepatrnému snížení množství legujících prvků (Nb a Mo) na rozhraní ingot krystalizátor (viz. Obr. 42 binární diagram Ni-Nb a obr. 47 binární diagram Ni-Mo). Ve slitině se nevyskytovala žádná neroztavená vsázka z důvodu nižší teploty tavení těchto legujících prvků v porovnání se slitinou ze systému titan-wolfram. Struktura slitin vykazovala, podobně jako u předchozích slitin, jehlicovitá zrna s dendrity. Mikrostrukturu slitin je možno považovat za nehomogenní. Chemické složení dendritů slitiny Ni-40Nb bylo 63,21 at. % niobu a 23,79 at. % niklu. Jednalo se tedy o intermediární fázi Ni_6Nb_7 . Vyskytující se eutektikum mělo složení 45,53 at. % niobu a 54,47 at. % niklu.

U systému Ni-30Mo odpovídaly dendrity fázi Ni_3Mo o chemickém složení 26,80 at. % molybdenu a 73,20 at. % niklu. Intermediární fáze NiMo vyloučena na hranicích dendritů měla chemické složení 43,16 at. % molybdenu a 56,84 at. % niklu.

Z měření mikrotvrdomosti podle Vickerse, vyplývá, že vyšší hodnoty mikrotvrdomosti vykazovaly niklové slitiny patrně z důvodu výskytu intermediárních fází. U slitiny Ni-40Nb byl detekován výskyt fází Ni_3Nb a Ni_6Nb_7 , bohužel nebylo možné získat hodnoty z mikrotvrdomosti jednotlivých fází z důvodu jejich malým velikostí. U slitiny Ni-30Mo byl detekován výskyt fáze Ni_3Mo s hodnotou mikrotvrdomosti 609 a NiMo s hodnotou 421 (obr. 51).

Průměrná hodnota mikrotvrdomosti α fáze u slitiny Ti-20W byla stanovena 383 a u slitiny Ti-30W byla 338. Podobné hodnoty vykazovala i β fáze u slitiny Ti-30W (zde byla tvrdost 363). U slitiny Ti-20W měla β fáze průměrnou hodnotu 283, což odpovídá možné chybě měření, kdy směrodatná odchylka vykazovala vysokou hodnotu ($\sigma = 144$).

10. ZÁVĚR

Titanové a niklové slitiny patří mezi významné materiály se svými specifickými vlastnostmi. Své uplatnění nachází především v leteckém průmyslu (využití nízké hustoty a vysoké pevnosti titanu), lékařství (biokompatibilita titanu) nebo v energetice (niklové superslitiny odolné proti creepu). Aplikaci předmětných slitin je možno spatřovat např. v legování slitin Ti-Al wolframem, kdy příprava může být realizována metodou VIM. V případě použití elementárního W by toto z důvodu jeho vysoké teploty tavení nebylo možné.

Diplomová práce se v úvodu zabývá teoretickými poznatky plazmové metalurgie. Důvodem výběru předmětných titanových a niklových slitin je ten, že obsahují legury vysokotavitelných kovů. Jedná se o slitiny Ti-20W, Ti-30W, Ni-40Nb a Ni-30Mo.

Pomocí plazmové pece s vodou chlazeným kovovým horizontálním krystalizátorem byly připraveny slitiny, které v další fázi mohou sloužit jako tzv. „předslitiny“, rovněž bylo dosaženo snížení teploty tání v porovnání s elementárními vysokotavitelnými kovy. U materiálu taveného v plazmové peci je nevýhoda vzniku nehomogenní struktury slitin díky intenzivnímu chlazení (nedostatečný odvod tepla způsobil dendritickou strukturu). Tyto podmínky mohly zapříčinit tvrdost a křehkost výsledného experimentálního materiálu. Řešením tohoto problému je využití dalších technologických operací, jako je např. metoda vakuového indukčního tavení, které zaručí homogenní strukturu s dobrými mechanickými vlastnostmi. Pomocí metody VIM (vakuového indukčního tavení) by se dosáhlo téměř přesného složení materiálu v celém objemu a odstranilo by se větší množství rozpuštěných plynů než u plazmového tavení. Vakuové indukční tavení využívá vakuum k zabránění vzniku oxidace vysoce reaktivního titanu. Zde v případě VIM techniky je ale nutno počítat s kontaminací slitiny v důsledku interakce taveniny s materiálem tavícího kelímku. Zvýšení homogenity slitin by bylo možno provést rovněž aplikací dalších operací plazmového přetavení, případně technikou ISM.

Legování titanových a niklových předslitin ve vakuové indukční peci je možný. Důležitým aspektem je nutná znalost hodnot rovnovážných rozdělovacích koeficientů aditivních prvků. To umožní předvídat chování těchto prvků při krystalizaci a tím i odhad jejich rozdělení mezi solidus a likvidus. U prvků s rozdělovacím koeficientem $k_0 > 1$ nebo $k_0 \geq 1$ (hodnoty v rozmezí od 0,7 až 1) je možné tyto prvky aplikovat jako mikrolegury (dokáží se koncentrovat v krystalu). Příkladem může být přídavek boru ($k_0 = 0,8$), který

dokáže u titanových slitin (resp. Ti-AL) snížit velikost zrn až na $(50-300) \cdot 10^{-6}$ m a tím zjemnit strukturu.

Přehled zkratk, symbolů, veličin a jednotek použitých textu

PECVD	plazmová chemická depozice z plynné fáze (plasma enhanced chemical vapor deposition)
RGA	analyzátor zbytkových plynů (residual gas analysis)
HPAM	hydrogen plasma arc melting
VIM	vakuové indukční tavení (vacuum induction melting)
VAR	vakuové obloukové přetavení (vacuum arc remelting)
ESR	elektrostruskové přetavení (electroslag remelting)
ISM	indukční tavení ve studeném kelímku (induction skull melting)
HTU	hexagonální těsně uspořádaná mřížka
KSC	kubická prostorově centrovaná mřížka
KPC	kubická plošně centrovaná mřížka
EDS/EDX	energieově-disperzní mikroanalýza
OM	optická mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
n_i	koncentrace iontů
n_e	koncentrace elektronů
n_n	koncentrace neutrálních částic
F	síla [N]
λ_D	Debyeova vzdálenost
ϵ_0	permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
k	Boltzmannova konstanta ($1,38054 \pm 0,00018$) $\cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
T	termodynamická teplota [K]
N	počet stejně nabitých částic na 1 m^3
e	náboj elektronu
v_k	střední kvadratická rychlost [m.s^{-1}]
I	elektrický proud [A]
I_0	fotoelektrická emise z povrchu katody [A]

α_n	Townsendův ionizační koeficient [m^{-1}]
d	délka [m]
ν_p	emitovaná frekvence přechodu
h	Planckova konstanta ($h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
U_i	ionizační energie plynu

součinitel tepelné vodivosti	[$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
hustota	[$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
teplota	[$^{\circ}\text{C}$]
termodynamická teplota	[K]
hmotnost	[g, kg]
napětí	[V]
proud	[A]
příkon	[kW]
průtok plynu	[$\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$]
rychlost posuvu	[$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$]
jednotky složení	[at. %, hm. %]

Literatura

- [1] WIESEMANN, Klaus. *A Short Introduction to Plasma Physics*. [online]. 2014 [cit. 2017-01-26]. Dostupné z: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1404/1404.0509.pdf>
- [2] DEMBOVSKÝ, Vladimír. *Plasma metallurgy: the principles*. New York, N.Y.: Distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 1985. ISBN 0444996036.
- [3] AUBRECHT, Vladimír. *Technické aplikace plazmatu: Plasma technology : současný stav, trendy vývoje a výuka : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Teoretická elektrotechnika*. Brno: VUTUM, 2003. Vědecké spisy Vysokého učení technického v Brně. ISBN 8021425172.
- [4] GROSS, Boleslav, Bronislav GRYCZ a Konstantin MIKLÓSSY. *Technika plazmatu*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1967.
- [5] *Fúze, to není jen vtip II: Čtvrté skupenství hmoty*. ATOM INFO.cz [online]. 2013 [cit. 2017-01-28]. Dostupné z: <http://atominfo.cz/2013/12/fuze-to-neni-jen-vtip-ii-ctvrte-skupenstvi-hmoty/>
- [6] *Plazma*. FyzWeb.cz [online]. 2011 [cit. 2017-01-28]. Dostupné z: http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf
- [7] *Definice plazmatu, základní charakteristiky plazmatu*. Ústav fyziky a materiálového inženýrství [online]. 2016 [cit. 2017-01-29]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_02.pdf
- [8] BICKERTON, Roy. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. [online]. Royal Society, 1981 [cit. 2017-01-31]. Dostupné z: <http://www.jstor.org/stable/36841>
- [9] KREJČÍ, Václav. *Plazma, čtvrté skupenství hmoty*. Praha: Orbis, 1974.
- [10] GERDEMAN, Dennis A. a Norman L. HECHT. *Arc plasma technology in materials science*. Wien: Springer, 1972. ISBN 3-211-81041-2.

- [11] *Townsend avalanche (Townsend discharge)*. fxSolver. [online]. 2015 [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: [http://www.fxsolver.com/browse/formulas/Townsend+avalanche+\(Townsend+discharge\)](http://www.fxsolver.com/browse/formulas/Townsend+avalanche+(Townsend+discharge))
- [12] *Plasma (Physics)*. Wow.com [online]. 2017 [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: http://www.wow.com/wiki/Plasma_physics
- [13] *Principle of surface modification by corona/gas plasma*. Kasuga. [online]. 2017 [cit. 2017-03-05]. Dostupné z: <http://www.ekasuga.co.jp/en/product/185/000232.shtml>
- [14] KHUN, Josef a Vladimír SCHOLTZ. *Nízkoteplotní plazma VI – srážky v plazmatu II*. [online]. 2015 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2013_04_vla.php
- [15] DEMBOVSKÝ, Vladimír. *Plazmová metalurgie*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1978.
- [16] *Ionization, A Physical Process With Many Useful Applications*. INVENTORSPOT. [online]. 2015 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: http://inventorspot.com/articles/ionization_physical_process_many_useful_applications
- [17] *Periodické vlastnosti prvků Učební text 2010*. Gymnázium Brno, Elgartova, příspěvková organizace. [online]. 2014 [cit. 2017-03-08]. Dostupné z: http://www.gymelg.cz/sites/default/files/chemie/Periodicita_vl_v_PSP.pdf
- [18] LOSERTOVÁ, Monika. *Technologie speciálních slitin: studijní opora*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2014. ISBN 978-80-248-3597-6.
- [19] *A Short History of the Universe*. Sun.org. [online]. 2017 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://www.sun.org/encyclopedia/a-short-history-of-the-universe>
- [20] HUTCHINSON, H. Ian. *Introduction to Plasma Physics*. [online]. 2016 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://silas.psfc.mit.edu/introplasma/chap1.html>
- [21] Jung-Min Oh, Ki-Min Roh, Jae-Won Lim. *Brief review of removal effect of hydrogen-plasma arc melting on refining of pure titanium and titanium alloys*. Vyd. 2016, č. 41.

- [22] BLACKBURN, M. Jon a D. R. MALLEY. *Plasma arc melting of titanium alloys*. Vyd. 1993, č. 14, s. 19-27.
- [23] *SRS RGA100 Residual Gas Analyser*. Lambda. [online]. [cit. 2017-03-14]. Dostupné z: <http://www.lambdaphoto.co.uk/srs-rga100-residual-gas-analyser.html>
- [24] HOFMANN, Philip. *Residual gas analysis (mass spektrometry)*. [online]. 2016 [cit. 2017-03-14]. Dostupné z: http://philiphofmann.net/ultrahighvacuum/ind_RGA.html
- [25] *Argon Plasma Treatment*. PLASMA ETCH. [online]. 2016 [cit. 2017-03-17]. Dostupné z: <http://www.plasmaetch.com/argon-plasma.php>
- [26] Peng Hu, Fangli Yuan a Yajun Tian. *Large-Scale Synthesis of Semiconductor Nanowires by Thermal Plasma*. [online]. 2016 [cit. 2017-03-17]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/nanowires-implementations-and-applications/large-scale-synthesis-of-semiconductor-nanowires-by-thermal-plasma>
- [27] KURSA, Miroslav. *Hutnictví ušlechtilých a vzácných kovů: návody do cvičení*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1986.
- [28] SVIRCHUK, Ye.S. *Plasma Arc Furnace*. THERMOPEDIA. [online]. 2011 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: <http://www.thermopedia.com/content/1034/>
- [29] BLOŽON, Branislav. *Plazmový reaktor šetrný k životnému prostrediu*. ATP Journal. [online]. 2008 [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://www.atpjournals.sk/rubriky/aplikacie/plazmovy-reaktor-setrny-k-zivotnemu-prostrediu.html?page_id=7245
- [30] *Carpenter Technology outlines how high-tech melting creates high-performance metal alloys*. MachineDesign. [online]. 2009 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <http://www.machinedesign.com/archive/carpenter-technology-outlines-how-high-tech-melting-creates-high-performance-metal-alloys>
- [31] *Vacuum Arc Remelting (VAR)*. ALD Vacuum Technologies. [online]. 2016 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: <http://web.ald-vt.de/cms/vakuum-technologie/anlagen/vacuum-arc-remelting-var/>

- [32] ZAJACOVÁ, Nikola. *Vysokoteplotní tavení materiálů ve studeném kelímku: diplomová práce*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni [online]. 2012 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z: file:///C:/Users/PC1/Downloads/DP_Zajacova_2012.PDF
- [33] KOŘENÝ, Rudolf. *Slévárnictví neželezných kovů a slitin*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1981. 235 s.
- [34] *Titanium*. The Royal Society of Chemistry. [online]. 2017 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/22/titanium>
- [35] *Thermal Conductivity of Metals*. The Engineering ToolBox. [online]. 2017 [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-metals-d_858.html
- [36] *Implantáty*. Schill Dental Clinic. [online]. 2015 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: <https://www.schilldental.cz/implantaty>
- [37] *Vacuum Arc Remelting Furnaces*. CONSARC An Inductotherm Group Company. [online]. [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://www.consarc.com/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/var.pdf>
- [38] *Vacuum Induction Melting and Casting*. ALD Vacuum Technologies. [online]. [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://web.ald-vt.de/cms/vakuum-technologie/anlagen/vimvidp/>
- [39] *Electroslag Remelting Furnaces*. CONSARC An Inductotherm Group Company. [online]. 2016 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z: <http://www.consarc.com/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/esr.pdf>
- [40] E.O. Ezugwu, Z.M. Wang. *Titanium alloys and their machinability*. Journal of Materials Processing Technology. Vyd. 1997, č. 68, s. 262-274.
- [41] LOSERTO VÁ, Monika. *Progresivní materiály: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2575-5.
- [42] HATT B. A. a V. G. RIVLIN. *Phase transformations in superconducting Ti-Nb alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics. Vyd. 1968, č. 9.

- [43] *Titanium Aluminide*. AMG Advanced Metallurgical Group N.V. [online]. 2017 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: <http://www.amg-nv.com/Innovation/Titanium-Aluminide/default.aspx>
- [44] *Nikl a jeho slitiny Titan a jeho slitiny*. Západočeská univerzita Plzeň, Katedra materiálu a strojírenská metalurgie. [online]. 2007 [cit. 2017-04-02]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/Nikl_titan.pdf
- [45] *Nickel*. The Royal Society of Chemistry. [online]. 2017 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>
- [46] *Nickel Alloys - Stainless Steels, Nickel Copper Alloys, Nickel Chromium Alloys, Low Expansion Alloys and Magnetic Alloys*. Nickel Alloys.Net. [online]. 2016 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: <http://www.nickel-alloys.net/nickelalloys.html>
- [47] *Niklové slitiny*. BIBUS. [online]. 2015 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z: http://new.bibus.cz/pdf/Special_Metals/Nikl/Niklove_slitiny.pdf
- [48] Vojtěch D.: *Kovové materiály*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-600-1
- [49] KURSA, Miroslav. *Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2005. ISBN 8024808943.
- [50] KURSA, Miroslav. *Intermetalické sloučeniny Ti-Al a slitiny na jejich bázi*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2005. ISBN 8024808935.
- [51] MASSALSKI, T.B. a H. OKAMOTO. *Binary alloy phase diagrams*. 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, c1990. ISBN 0-87170-406-4.